



Transport de charges dans les alumines polycristallines - Application à l'optimisation de la rigidité diélectrique

Matthieu Touzin

► To cite this version:

Matthieu Touzin. Transport de charges dans les alumines polycristallines - Application à l'optimisation de la rigidité diélectrique. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT: . tel-00012004

HAL Id: tel-00012004

<https://theses.hal.science/tel-00012004>

Submitted on 22 Mar 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre : 384 SGM

**ECOLE DOCTORALE DE
SAINT-ETIENNE**

UNIVERSITE JEAN MONNET

THESE

Présentée par

Matthieu TOUZIN

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

**De l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne
et de l'Université Jean Monnet**

Spécialité : **SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**

TRANSPORT DE CHARGES DANS LES ALUMINES POLYCRISTALLINES APPLICATION A L'OPTIMISATION DE LA RIGIDITE DIELECTRIQUE

Soutenue à Saint-Étienne, le 1^{er} décembre 2005

Composition du jury

<u>Président</u> :	M. G. BLAISE	Université Paris-Sud, Orsay
<u>Rapporteurs</u> :	M. G. DAMAMME M. J.-P. BONNET	CEA/DAM/DS, Bruyères-le-Châtel ENSCI, Limoges
<u>Examineurs</u> :	M. D. HOUIVET Mme D. GOEURLOT (directrice de thèse) Mme C. GUERRET (co-directrice de thèse)	EIC, Cherbourg ENS Mines, Saint-Etienne ECL, Lyon
<u>Invité</u> :	M. Ph. CRUAU	BERU TdA, Chazelles-sur-Lyon

Thèse réalisée au sein du département "Céramiques Spéciales" du centre "Sciences des Matériaux et des Structures" de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du département « Céramiques Spéciales » du centre « Sciences des Matériaux et des Structures » de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier tout d'abord François Thévenot et Patrice Goeuriot, qui se sont succédés comme directeur du département « Céramiques Spéciales », et grâce à qui l'ambiance dans le laboratoire a toujours été particulièrement conviviale !

Je remercie très sincèrement Dominique Goeuriot qui a encadré cette thèse. Merci de m'avoir donné les moyens de mener à bien ce travail, pour ta grande disponibilité ainsi que pour ta gentillesse.

Merci également à Christelle Guerret d'avoir accepté la co-direction de cette thèse et dont l'aide pendant la délicate période de rédaction s'est révélée des plus précieuses.

Je tiens également à remercier monsieur Guy Blaise de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Merci également à messieurs Gilles Dammame et Jean-Pierre Bonnet d'avoir accepté de rapporter ce travail et d'y avoir consacré un peu de leur temps ; ainsi qu'à monsieur David Houivet pour sa participation au jury en tant qu'examineur.

Je remercie la société BERU TdA, et en particulier messieurs Philippe Cruau et Nicolas Herbivo d'avoir soutenu ce travail.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration étroite entre l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et l'Ecole Centrale de Lyon. Ainsi, je tiens à remercier Daniel Tréheux ainsi que Denyse Juvé pour son aide précieuse pour les mesures de courant d'influence et d'effet miroir.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Hans-Joachim Fitting de l'université de Rostock pour sa collaboration intensive et fructueuse sur les questions de modélisation et de simulation abordées dans ce travail.

Ce travail n'aurait pu se dérouler dans de bonnes conditions, sans une ambiance de travail très agréable et souvent joyeuse que je dois à l'ensemble de l'équipe « céramiques » : Merci à Marion, Erick, Florent, Xavier, Christophe, Danièle, André qui nous a quitté, Bernard, Naïma, David, Mounia, Christophe, François, Nadège... bon courage aux futurs docteurs !

Je pense également à l'aide précieuse du personnel de l'Ecole des Mines, en particulier à Paul (MEB), Huguette et Maud (RX), Muriel et Bernadette (secrétariat) ainsi qu'à Bob, Olivier et Thierry (informatique).

Ces quatre années passées à l'Ecole des Mines m'ont permis de rencontrer des gens formidables avec qui mes relations se sont (très) souvent écartées du cadre professionnel : Un grand merci à Marilyne et Greg, Dom, Antoine, Willie, Chauv', Stéphanie, Jean-Philippe, Stéphane, Matthieu, Romaric, Seb, Sandrine, Jean et Martial.

J'adresse un très grand MERCI à Christelle sans qui ces années stéphanoises n'auraient certainement pas été aussi heureuses. Merci d'avoir partagé tant de choses avec moi et surtout d'avoir toujours été là pour moi.

Merci à mes amis Fred, Bobo, Manou (ou Lulu) et David.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans citer ma famille : mes grand-parents, mes frères et sœurs Florent, Pauline, Clara et Hugo et bien sûr mes parents pour leur inconditionnel soutien et le reste...

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE 1 : MODELISATION DU COMPORTEMENT D'UN ISOLANT SOUMIS A UNE IRRADIATION ELECTRONIQUE	7
I. Introduction	7
II. Rappels sur la conduction et le piégeage des charges dans les isolants.....	8
II.1. Rappels sur la théorie des bandes.....	8
II.2. Localisation et piégeage des charges.....	9
II.2.1. Conduction et piégeage des électrons dans un milieu polarisable.....	10
II.2.2. Piégeage des charges	11
II.2.2.a. Auto-localisation des porteurs de charges aux interfaces – piégeage peu profond	11
II.2.2.b. Piégeages sur les défauts et impuretés – piégeage profond	13
II.2.3. Dépiégeage des charges	14
III. Simulation du transport de charges dans un isolant soumis à un bombardement électronique	14
III.1. Principe de la simulation	14
III.2. Suivi des charges dans l'isolant – le « Flight-Drift Model »	16
III.2.1. Densité de courant d'électrons primaires.....	19
III.2.2. Courants balistiques d'électrons secondaires et de trous	20
III.2.2.a. Génération de paires électron/trou	20
III.2.2.b. Absorption des électrons primaires.....	20
III.2.2.c. Effet du champ électrique	21
III.2.2.d. Densités de courant d'électrons secondaires et de trous balistiques.....	22
III.2.3. Courants de diffusion, piégeage et recombinaison des charges.....	24
III.2.3.a. Section efficace de piégeage.....	24
III.2.3.b. Section efficace de recombinaison électron/trou	27
III.2.3.c. Densités de courant de diffusion d'électrons secondaires et de trous	28
III.2.3.d. Distribution des charges dans les pièges	30
III.3. Schéma de principe du code de calcul	33
III.4. Simulation du comportement d'un isolant face à l'injection de charge	34
III.4.1. Paramètres de simulation	34
III.4.1.a. Paramètres relatifs au matériau.....	34
III.4.1.b. Paramètres relatifs aux conditions d'injection	35
III.4.2. Simulation de l'émission électronique secondaire : validation de la méthode analytique	36
III.4.3. A température ambiante (300 K).....	37

III.4.3.a. Evolution du potentiel de surface, du rendement d'émission secondaire et de la densité de courant de surface	37
III.4.3.b. Répartition des charges au sein de l'isolant et évolution du champ électrique au cours de l'injection	39
III.4.3.c. Evolution de la densité de courant de masse	43
III.4.4. Evolution avec la température	44
III.4.5. Progrès apportés par l'amélioration du modèle de suivi des charges	47
IV. Conclusion	48

CHAPITRE 2 : RELATIONS ELABORATION - MICROSTRUCTURE – RIGIDITE DIELECTRIQUE..... 53

I. Introduction 53

II. Méthodes expérimentales : élaboration et caractérisations 58

II.1. Procédé d'élaboration des matériaux	58
II.1.1. Préparation des poudres	59
II.1.1.a. Mise en suspension des poudres	60
II.1.1.b. Broyage par attrition	60
II.1.1.c. Broyage et homogénéisation	60
II.1.1.d. Ajouts de liant et plastifiant	60
II.1.1.e. Séchage de la poudre par atomisation	61
II.1.2. Mise en forme par pressage uniaxial	61
II.1.3. Délantage	61
II.1.4. Frittage en phase liquide	61
II.2. Etude de la densification par dilatométrie	62
II.3. Caractérisations microstructurales	62
II.3.1. Mesure de la masse volumique par poussée d'Archimède	62
II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage : taille moyenne de grains et taux de porosité	62
II.3.3. Caractérisation des phases secondaires par diffraction des rayons X et Microscopie Electronique en Transmission	63
II.3.3.a. Diffraction des rayons X	63
II.3.3.b. Microscopie Electronique en Transmission	63
II.4. Mesure de la rigidité diélectrique	64
II.4.1. A température ambiante	64
II.4.2. A plus haute température	65

III. Relations entre les paramètres d'élaboration et la microstructure des matériaux..... 66

III.1. Réactivité du système choisi au cours du frittage et formation de la phase intergranulaire	66
III.1.1. Diffraction des rayons X	67
III.1.2. Microscopie électronique en transmission	73
III.1.2.a. Cas des matériaux sans anorthite (4 et 29)	73

III.1.2.b. Cas du matériau avec anorthite (26).....	75
III.1.3. Synthèse sur la formation des phases intergranulaires.....	77
III.2. Influence des conditions d'élaboration sur la densification et la taille des grains.....	79
III.2.1. Rappels sur les mécanismes de frittage en phase liquide.....	79
III.2.2. Etude dilatométrique.....	80
III.2.2.a. Influence de la composition.....	80
III.2.2.b. Influence de la granulométrie de la poudre.....	84
III.2.3. Influence des conditions d'élaboration sur la microstructure des matériaux (porosité et taille de grains).....	86
III.2.3.a. Masse volumique.....	87
III.2.3.b. Taux de porosité.....	88
III.2.3.c. Taille des grains.....	89
III.3. Conclusion sur les relations entre les conditions d'élaboration et la microstructure des matériaux.....	93
IV. Relations entre la microstructure et la rigidité diélectrique.....	94
IV.1. Influence de la porosité sur la rigidité diélectrique.....	96
IV.2. Influence de la taille de grains et de la phase secondaire sur la rigidité diélectrique à température ambiante.....	96
IV.2.1. Conclusion sur l'influence de la microstructure sur la rigidité diélectrique à température ambiante.....	99
IV.3. Influence de la composition de la phase intergranulaire sur l'évolution de la rigidité diélectrique avec la température.....	100
IV.4. Synthèse sur le rôle de la microstructure dans la résistance au claquage diélectrique.....	101
V. Conclusion.....	102
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU TRANSPORT ET DU PIEGEAGE DES CHARGES.....	107
I. introduction.....	107
II. technique et conditions expérimentales.....	107
II.1. Principe et intérêts des méthodes ICM et SEMME.....	108
II.1.1. Courant de masse (Méthode ICM).....	109
II.1.2. Evolution de la charge au sein de l'isolant lors de l'injection d'électron.....	110
II.1.3. Analyse de l'effet miroir : répartition et quantité Q_p de charges piégées stabilisées après une injection d'électrons (Méthode SEMME).....	111
II.2. Procédure expérimentale.....	113
II.2.1. Préparation des échantillons.....	113
II.2.2. Conditions d'injection.....	113

III. Influence de la microstructure sur le comportement face à l'injection de charges et son évolution avec la température	114
III.1. Analyse de l'effet miroir : détermination de la quantité de charges stabilisées	114
III.1.1. Quantité de charges stabilisées Q_P à température ambiante (25°C).....	115
III.1.2. Evolution en fonction de la température de la quantité de charges stabilisées Q_P	116
III.2. Courbes de courant de masse : mécanismes de régulation des charges durant l'injection	119
III.2.1. Allure générale des courbes de courant de masse.....	120
III.2.2. Evolution des courbes de courant de masse en fonction de la température	121
IV. Relations entre le comportement des matériaux face à l'injection de charges et la résistance au claquage diélectrique.....	127
IV.1. A température ambiante	128
IV.2. Lorsque la température augmente.....	128
IV.3. Proposition de mécanismes de résistance au claquage diélectrique	130
V. Conclusion	131
CONCLUSION GENERALE.....	137
ANNEXE : DETERMINATION DES FRACTIONS MASSIQUES DES PHASES CRISTALLISEES PAR ANALYSE DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X.....	141
I. Rappels théoriques	141
II. Application au calcul de l'intensité des raies dans un montage en réflexion.....	142
III. Application à un mélange constitué de n phases	143
IV. Analyse des diffractogrammes expérimentaux	143
IV.1. Calcul des fractions volumiques des phases cristallisées	144
IV.2. Détermination du coefficient relatif à la quantité de verre	145

INTRODUCTION GENERALE

Les céramiques à base d'alumine sont très prisées industriellement pour leurs propriétés d'isolants électrique et thermique. Ces matériaux sont notamment très utilisés dans le cadre d'applications haute tension. Leur utilisation dans de telles conditions ou sous irradiation peut cependant se révéler limitée par un phénomène communément appelé claquage diélectrique conduisant à la détérioration du matériau (perforation, fusion, fissuration) qui perd alors ses propriétés d'isolant. Ce phénomène peut être attribué à la déstabilisation de la charge d'espace. En effet, lorsque des charges sont injectées dans un isolant (par irradiation électronique, par application d'une tension électrique entre deux électrodes...), celles-ci ainsi que celles générées (par création de paires électron-trou) s'accumulent dans le matériau provoquant localement une polarisation et une déformation du réseau qui s'accompagnent d'une accumulation importante d'énergie. La déstabilisation brutale de ces charges par une perturbation quelconque (électrique, mécanique, thermique) va entraîner la libération brutale de l'énergie stockée par le réseau conduisant ainsi à la fusion et à la sublimation locale du matériau.

La capacité d'un matériau à résister au claquage diélectrique est donc étroitement liée à ses propriétés de transport et de piégeage des charges qui dépendent, comme l'ont mis en évidence les travaux précédents [1,2], de la microstructure du matériau. En effet, l'alumine a été étudiée sous forme monocristalline et polycristalline [1]. Les monocristaux d'alumine, selon leur état de recuit, ont un comportement dépendant des dislocations (résultant de l'usinage et du rodage) et des pièges profonds (lacunes...). Si on introduit des joints de grains dans ce matériau (alumine polycristalline), le comportement est alors fortement dépendant des joints de grains en terme de densité et de pureté. Les électrons injectés le sont dans un réseau où les interfaces (Al_2O_3 - Al_2O_3 , Al_2O_3 -grain cristallisé, verre-grain cristallisé...) sont alors les éléments qui vont conditionner le transport de charges. X. MEYZA [2] s'est concentré sur les aluminés polycristallins à flux vitreux (ou plus ou moins cristallisé) obtenues par frittage en phase liquide, et a pointé le rôle bénéfique de la cristallisation de l'anorthite sur la rigidité diélectrique à température ambiante ainsi que des différences de comportement d'aluminés à flux vitreux ou cristallin à haute température. Nous reprenons ici l'étude, pour approfondir la connaissance du système choisi.

L'objectif de ce travail est l'optimisation de la rigidité diélectrique de matériaux céramiques alumineux par le contrôle de leur microstructure lors de leur élaboration par frittage en phase liquide. Cet objectif implique un raisonnement en trois étapes : établir les relations entre les

conditions d'élaboration et la microstructure, puis entre la microstructure et les propriétés de transport et de piégeage des charges et enfin entre ces propriétés et la rigidité diélectrique.

Le chapitre 1 est dédié à la présentation d'un modèle analytique ayant conduit à la simulation numérique du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique. Le rôle de la microstructure via la densité et la profondeur des pièges ainsi que celui de la température sur le comportement des isolants en termes de transport et de piégeage des charges seront mis en évidence. Les résultats ainsi obtenus seront mis à profit pour la compréhension et l'interprétation de la caractérisation expérimentale de la charge d'espace présentée dans le chapitre 3.

Le chapitre 2 s'attache à mettre en évidence les relations entre différents paramètres d'élaboration tels que la quantité d'ajouts de frittage, la granulométrie de la poudre ainsi que les conditions de frittage (temps et température de palier) et la microstructure finale des matériaux tant en termes de densification que de composition de la phase intergranulaire. La réactivité du système est ainsi étudiée afin d'améliorer, d'un point de vue industriel, la fiabilité des matériaux en évaluant l'impact de légères variations des conditions de fabrication sur leur rigidité diélectrique. Enfin, les conditions menant à des microstructures favorables à une bonne tenue au claquage diélectrique à température ambiante mais également à plus haute température seront mises en évidence.

La caractérisation des matériaux du point de vue de leurs propriétés de transport et de piégeage des charges en fonction de leur microstructure et de la température effectuée grâce aux méthodes *ICM* (Induced Current Method) et *SEMME* (Scanning Electron Microscopy Mirror Effect) est présentée dans le chapitre 3. Les résultats obtenus, interprétés à la lumière de la simulation présentée dans la chapitre 1, nous conduiront à mettre en évidence différents types de comportements dépendant de la microstructure et de la température permettant d'améliorer la résistance au claquage diélectrique. Différents types de microstructure seront alors proposés pour accroître les performances des matériaux selon le domaine de température considéré.

-
- [1] J. LIEBAULT, "Comportement d'alumines face à l'injection de charges – Relations microstructure – claquage diélectrique – mesure des charges d'influence (méthode SEMM)", Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 1999.
 - [2] X. MEYZA, "Relations microstructure – comportement face à l'injection de charges – rigidité diélectrique pour des alumines polycristallines, effet de la température et d'un vieillissement thermique", Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 2003.

CHAPITRE 1 : MODELISATION DU COMPORTEMENT D'UN ISOLANT SOUMIS A UNE IRRADIATION ELECTRONIQUE

I. INTRODUCTION

Le claquage diélectrique est un phénomène catastrophique qui conduit à la perte des propriétés mécanique et diélectrique d'un isolant. Il peut se produire lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique intense. Ce phénomène peut être expliqué par la déstabilisation de la charge d'espace conduisant à la relaxation brutale de l'énergie de polarisation [1] : « Des charges injectées par un moyen quelconque dans un matériau isolant forment une charge d'espace en se piégeant sur des sites. La stabilité de cette charge exige que le champ électrique interne reste partout inférieur à un champ critique de dépiégeage dont la valeur dépend de la profondeur des pièges. Cette condition impose une variation lente de la densité des charges au cœur de la distribution et un étalement très progressif de celle-ci sur les bords. La polarisation induite par les charges piégées correspond à une situation d'équilibre qui se maintient aussi longtemps que les charges restent en place. Si une perturbation extérieure produite par une impulsion de champ électrique, par une variation locale de potentiel, par un choc mécanique ou un choc thermique, vient dépiéger une portion de la distribution de charges, aussitôt, le champ électrique qui apparaît autour de la zone dépeuplée entre en action pour propager le dépiégeage à l'ensemble de la distribution. Le dépiégeage rapide des charges laisse sur place un réseau localement hors équilibre dont la relaxation sous forme d'onde de chocs produit les effets de claquage observés, à savoir l'expulsion de particules et une élévation de la température du réseau pouvant aller jusqu'à la fusion locale. Il ressort ainsi de calculs préliminaires qu'on disposerait d'une énergie d'environ 10 eV par charge dépiégée pour produire le claquage dans les matériaux étudiés. »

La capacité d'un matériau à résister au claquage diélectrique est donc étroitement liée à son comportement face à une injection de charges et à la manière dont ces charges vont se comporter sous l'effet d'un champ électrique. Il est donc primordial, afin d'améliorer la rigidité diélectrique de nos matériaux, de mieux comprendre les phénomènes de transport et de piégeage des charges en fonction de leur microstructure.

De nombreuses techniques permettant d'étudier la charge d'espace ont été développées. Elles diffèrent essentiellement par le mode d'injection des charges et par la méthode de mesure de la charge d'espace. Nous avons choisi, dans ce travail, de caractériser les matériaux par les méthodes *ICM* et *SEMME* (développées dans le chapitre 3). L'injection se fait dans ce cas grâce à un faisceau d'électrons. Les charges sont alors injectées directement dans le volume du matériau (quelques microns) contrairement au cas d'une injection par électrodes où les charges sont

déposées en surface. Bien que ces méthodes ne donnent pas, au contraire d'autres (notamment les méthodes basées sur la mesure du courant produit par le déplacement des charges sous l'effet de la propagation d'une onde (thermique ou acoustique)), accès à la distribution volumique de la charge d'espace, elles permettent de caractériser le comportement d'un isolant du point de vue de sa capacité à piéger les charges ou au contraire à les écouler.

Après un bref rappel sur les mécanismes de conduction et de piégeage des charges dans les isolants, nous présenterons une méthode analytique ayant conduit à la simulation du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique. Cette simulation, grâce au calcul de grandeurs non mesurées expérimentalement (distribution de charges, champ électrique, rendement d'émission électronique) a pour but de fournir un outil à l'interprétation de la caractérisation expérimentale de la charge d'espace présentée dans le chapitre 3. L'accent sera notamment mis sur le rôle de la microstructure par l'intermédiaire de la densité et de la profondeur des pièges et sur l'effet de la température.

II. RAPPELS SUR LA CONDUCTION ET LE PIEGEAGE DES CHARGES DANS LES ISOLANTS

Cette partie se propose de rappeler succinctement les principes de base de la conduction des charges (et leur piégeage) dans les matériaux isolants, nécessaires à la bonne compréhension de la modélisation ayant conduit à la simulation du transport de charges présentée dans la partie III de ce chapitre.

II.1. Rappels sur la théorie des bandes

Les propriétés de conduction électrique des matériaux peuvent être expliquées par leur structure électronique décrites par la théorie des bandes. La périodicité du réseau cristallin conduit, par recouvrement des orbitales atomiques, à la formation de bandes d'énergies permises séparées par des bandes d'énergies interdites. Le principe d'exclusion de Pauli impose le nombre d'états énergétiques disponibles dans chaque bande. Selon le nombre d'électrons participant à la conduction pour chaque atome, deux configurations sont alors possibles (Figure 1-1) :

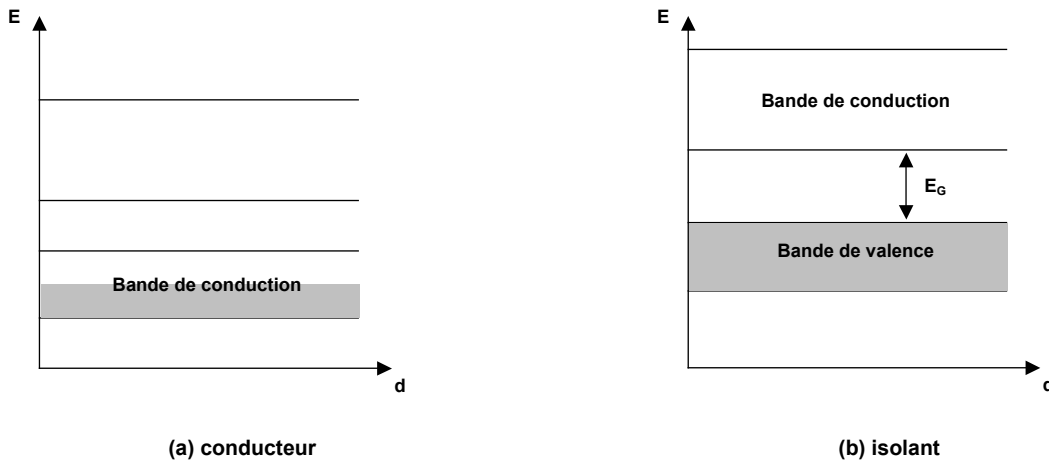


Figure 1-1 : remplissage des bandes d'énergies à 0 K (a) pour un conducteur et (b) pour un isolant

Dans le cas (a), la dernière bande d'énergie n'est pas complètement remplie. Les électrons peuvent atteindre les niveaux d'énergie directement supérieurs sous l'action d'un champ électrique, il s'agit d'un conducteur. Dans le cas (b), les électrons remplissent complètement la bande de valence laissant vide la bande d'énergies permises supérieure (bande de conduction). Les deux bandes étant séparées par une bande d'énergies interdites, les électrons ne pourront pas être mis en mouvement par l'application d'un champ électrique, il s'agit donc d'un isolant. Les semi-conducteurs sont des isolants dont la bande interdite est suffisamment faible pour que l'agitation thermique permettent à des électrons de la franchir et d'accéder à des niveaux d'énergie libres (inoccupés).

Les propriétés de conduction dépendent du remplissage de ces bandes par les porteurs de charge. En effet, selon les caractéristiques géométriques du cristal et le nombre d'électrons présents celui-ci, le matériau présentera un caractère conducteur ou isolant. La principale différence entre un isolant et un conducteur est le nombre d'électrons disponibles pour assurer la conduction [2]. En effet, dans un conducteur, tel le cuivre, le nombre d'électrons de conduction est de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{22}$ électrons par cm^3 , alors que dans un isolant comme l'alumine ce nombre vaut environ $3,1 \cdot 10^{-2}$ électrons par cm^3 . Par contre, du fait de la faible densité de porteurs dans l'alumine les interactions électron-électron sont faibles et la mobilité de ces charges est donc bien supérieure dans le cas de l'alumine ($200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que dans le cas du cuivre ($80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). La très faible conductivité de l'alumine ($10^{-18} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) est donc due au trop faible nombre d'électrons de conduction. En revanche, si des charges sont injectées dans l'isolant, celui-ci est capable d'assurer leur conduction jusqu'à ce qu'elles soient piégées.

II.2. Localisation et piégeage des charges

Comme nous venons de le voir, la faible densité de porteurs de charges est donc à l'origine de la faible conductivité des matériaux isolants. Ces matériaux sont cependant capables d'assurer la conduction de charges injectées jusqu'à ce que celles-ci soient piégées dans le réseau.

Les sites de piégeage correspondent à des variations locales de la constante diélectrique comme c'est le cas au niveau d'interfaces (joints de grains, joints interphases...) mais aussi du fait de la présence de défauts ponctuels [3] (lacunes, interstitiels) ou linéaires (dislocations).

II.2.1. Conduction et piégeage des électrons dans un milieu polarisable

L'alumine est un matériau ionique qui, en présence d'un champ électrique se polarise. Le couplage entre le porteur de charge et la polarisation du réseau est défini par le concept de polaron.

La notion de polaron a été introduite par FRÖHLICH [4] en 1954 puis récemment appliquée par BLAISE à l'étude de la conduction et du piégeage de charges dans les matériaux isolants [5,6,7].

L'électron, lors de son passage dans le matériau, va modifier les distributions ionique et électronique qui l'entourent. L'électron et la polarisation du réseau qui l'accompagne peuvent alors être considérés comme une quasi-particule nommée polaron. Son rayon r_p renseigne sur l'importance du couplage électron-polarisation. En effet, plus r_p est faible plus l'électron est lié au réseau. On peut ainsi distinguer deux types de polarons : le grand polaron qui se déplace plus facilement que le petit polaron (cas de l'alumine). La polarisation autour de l'électron permet sa stabilisation énergétique (Figure 1-2a). L'énergie de stabilisation des polarons est assez faible, voisine de 0,1 eV dans les oxydes [8].

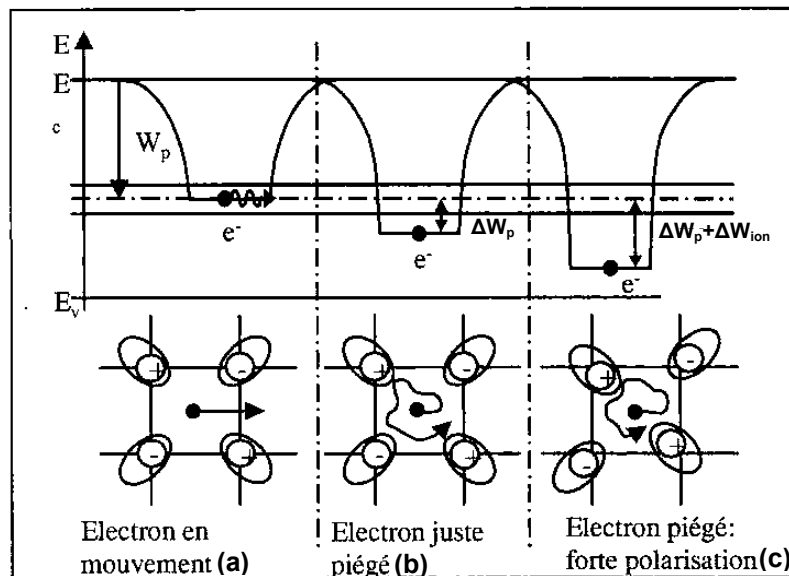


Figure 1-2 : électron en mouvement dans la bande polaronique (a), se piégeant sur un site de constante diélectrique plus faible (b) et s'autopiégeant par la suite (c)

Le recouvrement entre les divers sites polaroniques entraîne l'apparition d'une bande étroite dans la bande interdite qui participe à la conduction des charges à basse température ($T < T_{Debye}$). Une conduction par saut entre les différents sites polaroniques à plus haute température est également possible.

Il est important d'insister sur le fait que le polaron n'est pas une charge piégée, c'est une charge mobile qui peut cependant être piégée notamment du fait de la présence de défauts dans le solide (Figure 1-2b et c).

II.2.2. Piégeage des charges

Les défauts dans les solides peuvent être de différentes natures : ponctuels (lacunes, interstitiels), linéaires (dislocations) ou surfaciques (interfaces : joints de grains, entre différentes phases). Tous ces défauts entraînent une variation de la permittivité du milieu et constituent donc des sites possibles pour le piégeage des charges. Selon leur nature, ces pièges sont plus ou moins profonds. On peut ainsi les classer en deux catégories (Figure 1-3) : les pièges peu profonds (autour de 0,1 eV) dans lesquels les électrons ne sont que momentanément localisés (autopiégeage polaronique, défauts étendus...) et les pièges profonds (> 1 eV) dans lesquels les électrons sont durablement localisés (défauts ponctuels, impuretés...). La Figure 1-3 présente les niveaux des différents types de piège dans un schéma de bandes.

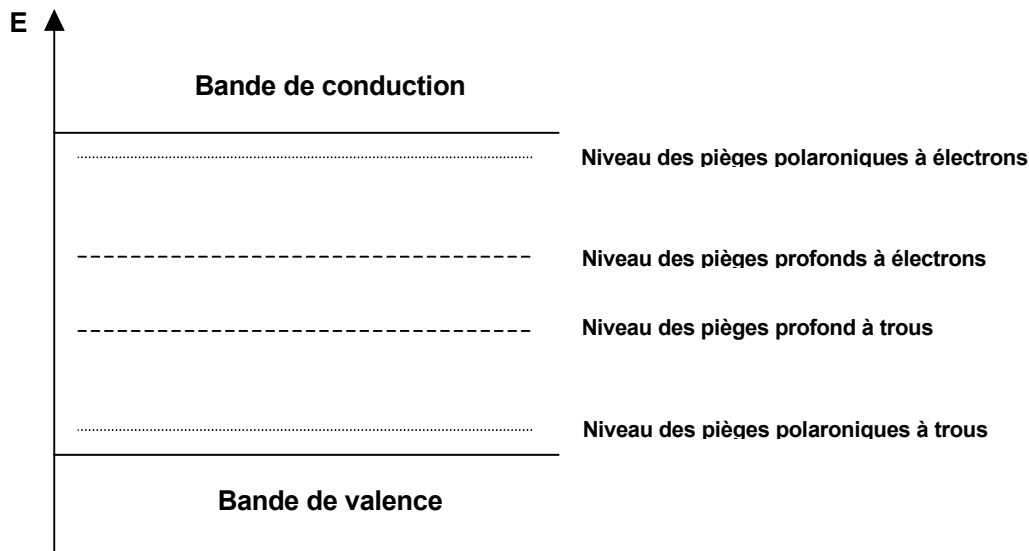


Figure 1-3 : Schéma de bandes d'un isolant avec les différents niveaux de piégeage

Ces deux types de pièges sont présents dans les matériaux considérés dans ce travail.

II.2.2.a. Auto-localisation des porteurs de charges aux interfaces – piégeage peu profond

Les matériaux étudiés dans ce travail sont constitués de grains d'alumine et d'une phase intergranulaire partiellement vitreuse avec la présence de cristaux de différentes natures (cf. chapitre II). L'importante densité d'interfaces engendrée par ce type de microstructure conduit à l'existence de nombreux sites susceptibles de piéger les porteurs de charges. En effet, la différence de permittivité entre les différentes phases est à l'origine de ce piégeage.

L'énergie totale W_p d'un porteur de charge de type « petit polaron » peut être donnée par la relation suivante [9] :

$$W_p \approx -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_p r_p} \quad \text{équation 1-1}$$

avec $\frac{1}{\epsilon_p} = \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right]$ et le rayon du petit polaron $r_p \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \approx 2,5 \text{ \AA}$ pour l'alumine [10].

La variation de permittivité $\Delta\epsilon(\infty)$ négative à l'interface va ainsi conduire à une diminution ΔW_p de l'énergie du porteur de charge (en considérant que $1/\epsilon(0)$ est négligeable devant $1/\epsilon(\infty)$):

$$\Delta W_p = E_R \frac{r_B}{r_p} \frac{\Delta\epsilon(\infty)}{\epsilon^2(\infty)} \quad \text{équation 1-2}$$

où $E_R = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_B} = 13,6 \text{ eV}$ est l'énergie de Rydberg et $r_B = 0,0529 \text{ nm}$ le rayon de Bohr.

L'énergie totale du polaron localisé W_p' devient (Figure 1-2b):

$$W_p' = W_p + \Delta W_p \quad \text{équation 1-3}$$

Si le polaron reste localisé suffisamment longtemps (de l'ordre d'une période de vibration atomique $\approx 10^{-12} \text{ s}$), les ions qui l'entourent vont avoir le temps de se déplacer. Cette relaxation ionique a pour effet d'accroître la localisation du porteur en abaissant encore son énergie de la valeur ΔW_{ion} (Figure 1-2c). Le polaron se trouve alors dans un piège stable. L'énergie totale du polaron piégé après relaxation ionique W_p'' s'écrit :

$$W_p'' = W_p + \Delta W_p + \Delta W_{ion} \quad \text{équation 1-4}$$

Les matériaux étudiés dans ce travail sont, comme nous le verrons dans le chapitre II, constitués de grains d'alumine entourés dans une phase intergranulaire constituée du spinelle MgAl_2O_4 , d'un verre (de composition proche de celle de l'anorthite) et selon les cas de cristaux d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Le Tableau 1-1 rassemble les valeurs des constantes diélectriques de ces différentes phases. Concernant la phase vitreuse, il est difficile de lui attribuer une valeur. En effet, sa composition exacte n'est pas connue (d'autant qu'elle varie suivant les matériaux et même entre différentes zones au sein d'un même matériau). Toutefois, d'après la littérature [9], la permittivité diélectrique de verres silicatés peut varier entre 6,8 et 8.

phase	ϵ_r
alumine	10
anorthite	7,2 [11]
spinelle	7,7 [12]
verre	6,8 – 8 [9]

Tableau 1-1 : permittivité diélectrique des différentes phases présentes dans les matériaux étudiés

Les principales interfaces que nous pouvons donc rencontrer aux joints de grains sont les suivantes : alumine-verre, alumine-anorthite et alumine-spinelle. En utilisant l'équation 1-2, nous pouvons donc calculer la profondeur minimale des pièges associés aux interfaces probablement présentes dans le matériau (sans tenir compte de la relaxation ionique). Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 1-2.

interface	ΔW_p (eV)
alumine-anorthite	0,08
alumine-spinelle	0,07
alumine-verre	0,09-0,06

Tableau 1-2 : profondeur des pièges dus aux interfaces dans les joints de grains

Le manque de données concernant la phase vitreuse ne permet pas de conclure sur la différence de profondeur des pièges entre les différentes interfaces. On peut toutefois remarquer que dans le cas d'un verre de permittivité élevée, les pièges associés seront moins profonds que dans le cas d'interfaces entre phases cristallisées. On peut également remarquer que, quelle que soit l'interface considérée, la profondeur de ce type de piège est faible ($< 0,1$ eV). Les charges piégées dans ce type de pièges seront donc très sensibles au phénomène de dépiégeage par l'action combinée du champ électrique et de la température (effet Poole-Frenkel).

La présence de verre aux joints de grains, et donc de désordre dans le matériau, modifie la structure de bande en introduisant des états supplémentaires dans la bande interdite [13] qui peuvent également constituer des sites de piégeage peu profonds pour les charges.

II.2.2.b. Piégeages sur les défauts et impuretés – piégeage profond

Les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...) et les impuretés présents dans la structure de l'isolant entraînent également une modification de la structure de bandes du fait de l'apparition de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite. Ces derniers vont constituer des pièges pour les porteurs de charge.

Dans le cas de l'alumine qui constitue la phase majoritaire de nos matériaux ($\sim 95\%$), ces défauts sont des lacunes d'oxygène qui, lorsqu'elles n'ont pas piégé d'électrons, sont appelées centre F^{2+} . Les centres F^{2+} sont doublement chargés positivement (du fait de l'absence d'un ion O^{2-}) ; ils peuvent, par conséquent, piéger successivement deux charges négatives pour former un centre F^+ puis un centre F^0 ou F . La profondeur de ce type de piège est très importante puisqu'elle est de 3,8 eV pour un centre F^+ et de 3 eV pour un centre F . L'énergie thermique nécessaire au dépiégeage est de ce fait très élevée et correspond à des températures bien supérieures à la température ambiante (à 300 K, $kT \approx 0,026$ eV) et à celles considérées dans ce travail (max. 600 K) (cf. Figure 1-10).

II.2.3. Dépiégeage des charges

Les charges piégées peuvent, sous l'action combinée de la température et du champ électrique interne être dépiégées. Ce mécanisme appelé effet Poole-Frenkel sera développé dans le paragraphe suivant traitant de la simulation du transport de charges dans un isolant soumis à un bombardement électronique (cf. § III).

III. SIMULATION DU TRANSPORT DE CHARGES DANS UN ISOLANT SOUMIS A UN BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

Comme nous l'avons vu précédemment, le claquage diélectrique survient du fait de la déstabilisation brutale de la charge d'espace. Il semble donc primordial, dans le but de mieux caractériser cette charge d'espace et afin d'améliorer la résistance au claquage des matériaux, d'approfondir les connaissances sur les mécanismes de transport de charges dans les isolants. C'est dans cette optique que la simulation numérique présentée dans cette partie a été réalisée.

Le code de calcul développé pour cette simulation met en particulier l'accent sur le rôle joué par la microstructure (à travers la densité de pièges et leur profondeur) et sur celui joué par la température sur le comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique.

Il est cependant important de préciser que cette simulation, de part les simplifications qu'elle comporte (modèle unidirectionnel, non prise en compte des courants tertiaire et de surface...), n'a pas pour ambition la simulation exacte des courbes de courant de masse présentées dans le chapitre 3 mais constitue un outil d'aide à la compréhension des mécanismes de régulation des charges et permet d'améliorer l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par la méthode *SEMME* présentés dans le chapitre 3.

III.1. Principe de la simulation

Le code de calcul développé dans ce travail repose sur les travaux de FITTING, GLAVATSKIKH et MEYZA [14,15,16,17] ayant conduit à la simulation du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique.

Les importantes évolutions apportées ici concernent principalement les phénomènes de piégeage des charges et la possibilité pour ces dernières de dériver dans le matériau sous l'influence du champ électrique. Ces améliorations permettent notamment une meilleure prise en compte de la microstructure du matériau considéré et de la température.

Cette simulation repose sur un modèle unidirectionnel (la profondeur de l'isolant) qui permet de simuler l'irradiation électronique d'un isolant afin de déterminer au cours de l'injection d'électrons, l'évolution du potentiel de surface et du rendement d'émission électronique. Il permet également de suivre, durant l'injection, la répartition en fonction de la profondeur dans l'échantillon de la densité de courant, des charges et du champ électrique. Les conditions d'application de ce

modèle unidirectionnel correspondent à l'irradiation d'un isolant par un faisceau électronique défocalisé et normal à la surface du matériau.

Le code de calcul consiste en la résolution du système à trois équations et à trois variables suivant :

$$j(x,t) = j\{\rho(x,t); F(x,t)\} \quad \text{équation 1-5}$$

$$\rho(x,t) = \rho\{j(x,t)\} \quad \text{équation 1-6}$$

$$F(x,t) = F\{\rho(x,t)\} \quad \text{équation 1-7}$$

$j(x,t)$ est la densité de courant, $\rho(x,t)$ la densité volumique de charges et $F(x,t)$ le champ électrique.

La densité de courant $j(x,t)$ est déterminée par la méthode de suivi des charges proposée par H.-J. Fitting et appelée *Flight-Drift Model (FDM)*. Elle nécessite de connaître à la fois la densité de charges $\rho(x,t)$ et le champ électrique $F(x,t)$ en tout point de l'isolant.

La densité de charges $\rho(x,t)$ en tout point de l'isolant est déduite du flux de charges en résolvant l'équation de continuité (équation 1-8).

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} \quad \text{équation 1-8}$$

Le champ électrique $F(x,t)$ est déduit de la distribution de charge grâce à l'équation de Poisson (équation 1-9).

$$F(x,t) = F(0,t) + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^x \rho(x',t) dx' \quad \text{équation 1-9}$$

avec respectivement ϵ_0 et ϵ_r la permittivité diélectrique et la constante diélectrique statique. L'intégration du champ électrique sur toute l'épaisseur d de l'isolant permet de déterminer le potentiel de surface $V_0(t)$ au temps t :

$$V_0(t) = V(0,t) = \int_d^0 F(x,t) dx \quad \text{équation 1-10}$$

Le rendement d'émission électronique σ_{EES} est déduit de la densité de courant à la surface de l'isolant :

$$\sigma_{EES} = 1 + \frac{j(0,t)}{j_0} \quad \text{équation 1-11}$$

L'évolution de la charge implantée dans le matériau est mesurée expérimentalement grâce aux méthodes *ICM* (Induced Current Method) et *SEMME* (*Scanning Electron Microscopy Mirror Effect*) qui permettent de suivre respectivement l'évolution du courant de masse j_M au cours de

l'injection et la quantité de charges piégées. Ces techniques ainsi que les résultats obtenus pour différents matériaux sont présentés dans le chapitre 3.

La densité de courant de masse j_M qui est proportionnelle à la variation de la quantité de charges distribuées dans l'isolant s'écrit comme suit :

$$j_M = (1 - \sigma_{EES}) \cdot j_0 + j_{TE} - j_s \quad (\text{A/cm}^2) \quad \text{équation 1-12}$$

avec j_0 l'intensité du faisceau incident, j_{TE} la densité de courant d'électrons tertiaires et j_s la densité de courant de surface.

Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de la méthode *ICM* est le suivant :

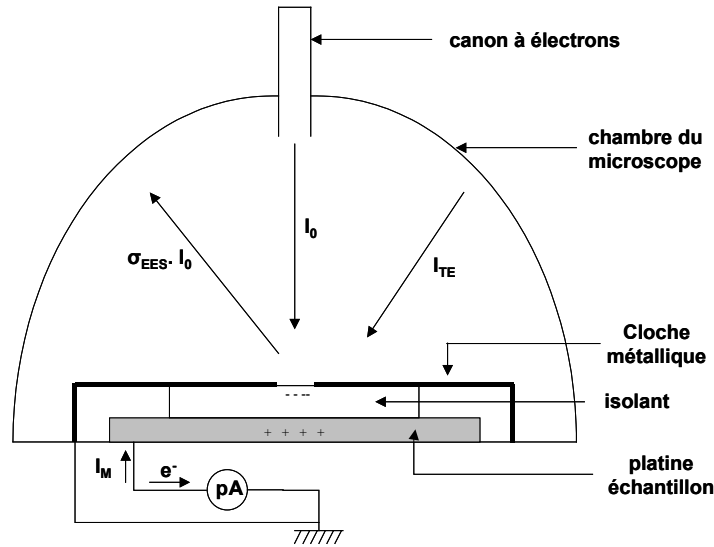


Figure 1-4 : dispositif expérimental utilisé dans le cadre de la méthode *ICM*

Ce dispositif permet de s'affranchir du courant dû aux électrons tertiaires. Les électrons peuvent être évacués de l'isolant par émission dans le vide mais également par les courants de surface qui sont récoltés par la cloche métallique et conduits à la masse.

En prenant en considération ce dispositif expérimental la densité de courant de masse j_M s'écrit :

$$j_M = (1 - \sigma_{EES}) \cdot j_0 - j_s \quad (\text{A/cm}^2) \quad \text{équation 1-13}$$

Le modèle considéré ici, du fait de son caractère unidirectionnel, ne permet pas de prendre en compte de manière rigoureuse les courants de surface latéraux. Afin de se rapprocher des résultats expérimentaux, nous avons cependant inclus la possibilité pour les électrons d'être évacués par la cloche métallique.

III.2. Suivi des charges dans l'isolant – le « Flight-Drift Model »

Le modèle élaboré en collaboration avec le Pr. Fitting (de l'Université de Rostock, Allemagne) permet de suivre, au cours de l'irradiation, le flux des différentes charges dans le

matériau. Le schéma de bandes rassemblant les différents processus pris en compte dans ce modèle est présenté sur la Figure 1-5.

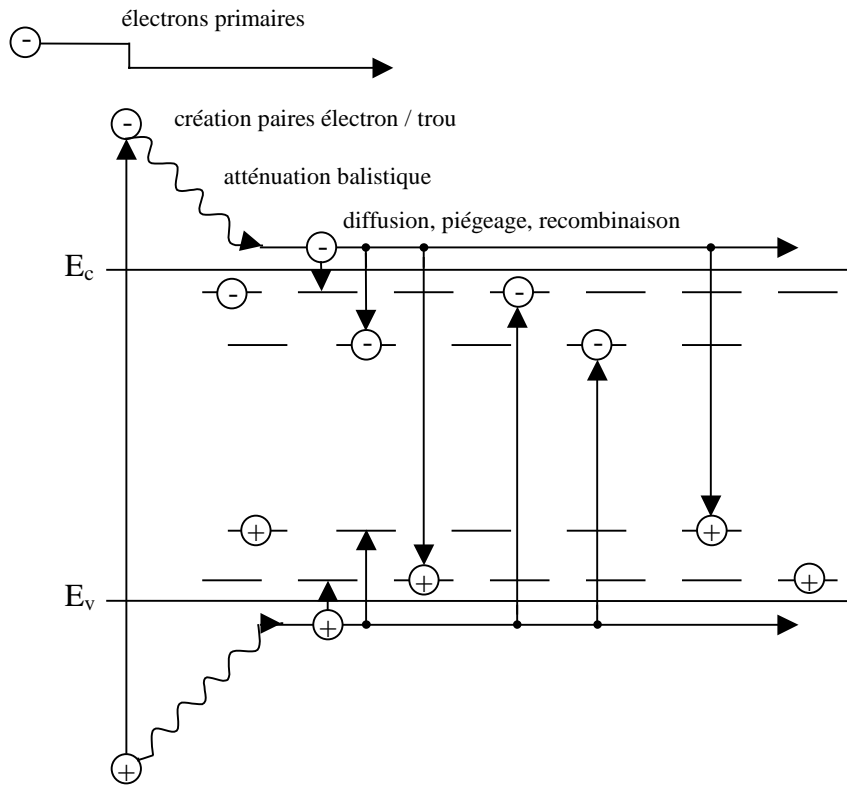


Figure 1-5 : mécanismes de transport de charges considérés dans le modèle

L'irradiation électronique du matériau donne lieu à la création de paires électron/trou. Des électrons secondaires sont ainsi présents, avec une certaine énergie dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Afin de simplifier la description de ce modèle, nous n'évoquerons que les électrons secondaires tout en gardant à l'esprit que l'ensemble des phénomènes considérés sont évidemment transposables aux trous (aux différences de constantes propres à la nature des charges considérées près) et sont pris en compte dans le code de calcul.

Les électrons secondaires promus dans la bande de conduction vont y cheminer en perdant de l'énergie du fait des interactions avec le réseau et le champ électrique interne (qui peut selon son signe accélérer ou ralentir les particules). Ce mouvement de charges traité dans ce modèle de manière balistique est à l'origine d'un premier courant appelé **courant balistique d'électrons secondaires** j_{BE} (pour les trous : courant balistique de trous j_{BH}). Une fois suffisamment ralentis par les interactions avec le réseau et le champ électrique, les électrons vont alors, sous l'effet du champ électrique, dériver le long du bas de la bande de conduction. Ce mouvement donne lieu à un deuxième courant d'électrons secondaires appelé **courant de diffusion d'électrons secondaires** j_{DE} (pour les trous : courant de diffusion de trous j_{DH}). Ce courant est atténué par différents mécanismes. En effet, les charges, peu énergétiques, vont pouvoir se piéger dans des

pièges de différentes profondeurs (deux profondeurs de pièges pour chaque type de charges sont ici considérées : des pièges profonds attribués aux défauts ponctuels dans les grains d'alumine et des pièges peu profonds correspondant aux interfaces entre les différentes phases) ou bien se recombiner avec des particules piégées de charge opposée. Ces deux phénomènes conduisent à une diminution du courant de diffusion. Toutefois, les charges piégées vont pouvoir, sous l'effet combiné du champ électrique et de la température (effet Poole-Frenkel), être dépiégées et donc reprendre part au courant de diffusion.

Les différents courants considérés dans ce modèle sont représentés sur la Figure 1-6.

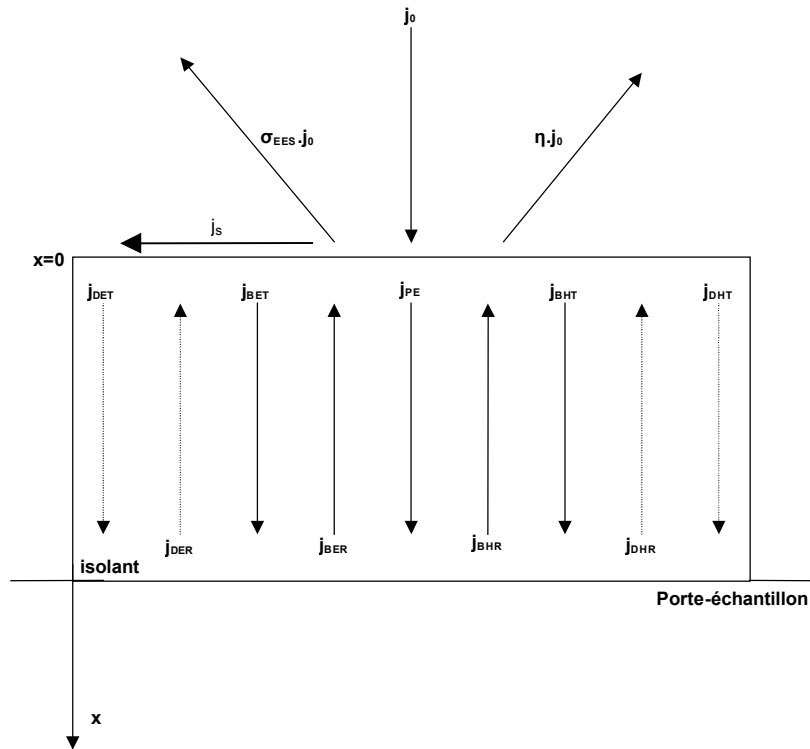


Figure 1-6 : densités de courant considérées dans le modèle

Comme cela a été dit précédemment, il s'agit ici d'un modèle unidirectionnel, les charges se déplaçant sur un axe perpendiculaire à la surface de l'isolant et parallèle au faisceau incident. Les charges peuvent donc se déplacer selon deux directions : depuis la surface jusqu'au porte-échantillon (direction transmise) et depuis le porte-échantillon jusqu'à la surface (direction réfléchie). Chaque densité de courant (détaillée précédemment) se décompose donc en deux composantes : l'une transmise et l'autre réfléchie. La densité de courant totale d'après nos conventions de signes s'écrit :

$$j_{tot}(x) = -j_{PE} + j_{BER} - j_{BET} - j_{BHR} + j_{BHT} + j_{DER} - j_{DET} - j_{DHR} + j_{DHT} \quad \text{équation 1-14}$$

Les différentes densités de courant sont explicitées dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Densité de courant d'électrons primaires

Soit j_0 la densité de courant des électrons du faisceau incident normal à la surface de l'isolant et E_0 leur énergie incidente. Une fraction ηj_0 est rétrodiffusée à la surface (coefficient de rétrodiffusion η), la fraction restante pénètre dans l'isolant pour constituer la densité de courant des électrons primaire $j_{PE}(x,t)$. L'évolution du potentiel de surface $V_0(t)$ durant l'injection modifie l'énergie des électrons incidents à la surface qui devient :

$$E'_0 = E_0 + eV_0(t) \quad \text{équation 1-15}$$

La densité de courant due aux électrons primaires j_{PE} est une fonction déterminée à partir de résultats expérimentaux obtenus grâce à la méthode film / volume par FITTING *et al.* [18]. Cette fonction dépend de la densité de courant du faisceau incident j_0 , du coefficient de rétrodiffusion η ainsi que du rayon de pénétration des électrons primaires $R(E_0(t))$:

$$j_{PE}(x, E_0) = j_0(1 - \eta) \exp \left[-4,605 \left(\frac{x}{R(E_0(t))} \right)^{p(x)} \right] \quad \text{équation 1-16}$$

avec x la profondeur et p un facteur puissance.

Le rayon de pénétration des électrons primaires R , qui correspond à la profondeur maximale atteinte par 1 % d'entre eux, dépend de la densité de l'isolant et de l'énergie des électrons primaires $E'_0(t)$. Différentes formules, théoriques ou expérimentales, sont disponibles dans la littérature [19,20,21,22,23,24]. Elles prennent une forme du type $R = C.E_0'^n(t)$, n dépendant généralement du domaine d'énergie considéré et C variant en plus avec la densité du matériau. Les courbes correspondant à ces différentes expressions sont rassemblées sur la Figure 1-7.

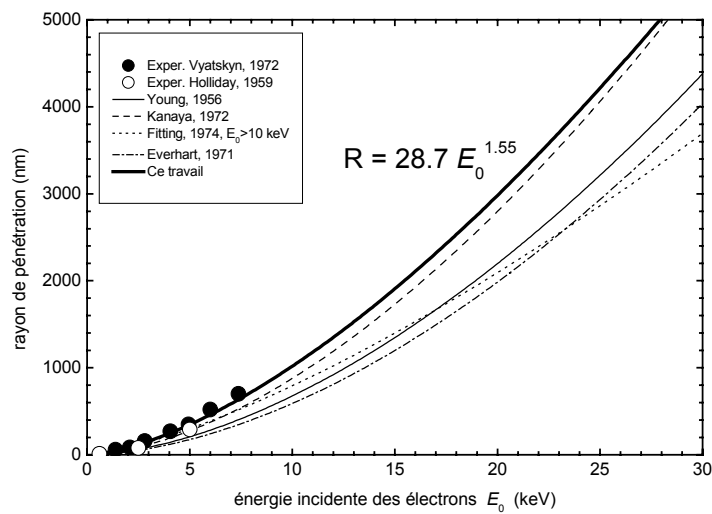


Figure 1-7 : rayon de pénétration des électrons primaires dans l'alumine suivant divers auteurs

Parmi celles-ci, nous avons choisi d'utiliser les données obtenues à partir des mesures de transmission réalisées sur des films par VYATSKIN et TURNER [20]. La formule obtenue est la suivante :

$$R = 28,7(E'_0)^{1,55} \quad (\text{nm}) \quad \text{équation 1-17}$$

avec E'_0 l'énergie des électrons primaires (en keV), elle est valable dans toute la gamme d'énergie qui nous intéresse (0-30 keV).

III.2.2. Courants balistiques d'électrons secondaires et de trous

III.2.2.a. Génération de paires électron/trou

Les électrons primaires, créent, par interaction avec l'isolant des paires électron/trou. Il en résulte une décroissance de leur énergie dE/dx qui est proportionnelle à la quantité de paires électron/trou générées représentée par la fonction g_{SE} :

$$g_{SE}(x, E_0) = \alpha \frac{1}{E_i} \frac{dE}{dx} \quad (\text{m}^{-1}) \quad \text{équation 1-18}$$

avec α un facteur proche de 1, E_i l'énergie moyenne de création d'une paire électron/trou et x la profondeur de l'isolant.

D'après KLEIN [25], et ALIG et BLOOM [26], l'énergie de création d'une paire électron/trou peut être calculée à partir de la valeur du gap E_g :

$$E_i = 3E_g + 1\text{eV} \quad (\text{eV}) \quad \text{équation 1-19}$$

D'après l'équation 1-18 et une expression empirique tirée de la référence [18] nous pouvons en déduire l'expression suivante :

$$g_{SE}(x, E_0) = g_{SH}(x, E_0) = \frac{1,544}{R(E_0)} \frac{E_0}{E_i} \exp \left[-7,5 \left(\frac{x}{R} - 0,3 \right)^2 \right] \quad (\mu\text{m}^{-1}) \quad \text{équation 1-20}$$

avec E_i l'énergie moyenne de création d'une paire électron/trou en eV, E_0 l'énergie des électrons incidents en eV, x la profondeur et R la distance de pénétration maximale des électrons incidents en μm .

Les électrons secondaires et les trous sont évidemment créés en quantité égale.

III.2.2.b. Absorption des électrons primaires

Afin de comptabiliser l'ensemble des charges, il faut également tenir compte, en plus des électrons secondaires générés, des électrons primaires absorbés par l'isolant. La fonction g_{PE}

associée à ces charges est obtenue en dérivant la densité de courant due aux électrons primaires j_{PE} (équation 1-16) :

$$j_0 \cdot g_{PE} = -\frac{dj_{PE}}{dx} = j_0(1 - \eta_R) \frac{4,605}{R^2} \cdot 2x \cdot \exp\left[-4,605\left(\frac{x}{R}\right)^2\right] \quad \text{équation 1-21}$$

En tenant compte de l'expression de j_{PE} (équation 1-16), on obtient alors :

$$j_0 \cdot g_{PE} = 9,21 \cdot \frac{x}{R^2} \cdot j_{PE}(x, E_0) \quad \text{équation 1-22}$$

avec x la profondeur et R le rayon de pénétration des électrons primaires.

III.2.2.c. Effet du champ électrique

Les électrons et trous ainsi générés vont ensuite se déplacer, de manière balistique, dans l'isolant sur une certaine distance, appelée distance d'atténuation ou libre parcours moyen λ , qui dépend de la présence d'un champ électrique F et de son signe. En effet, selon son signe, le champ électrique peut avoir un effet soit ralentisseur, soit accélérateur sur les charges en mouvement. Le libre parcours moyen d'un électron est décrit par l'expression suivante suivant la direction (transmise ou réfléchi) considérée :

$$\lambda_{ER}(F) = \lambda_{E,0} \exp(+\beta_E F) \quad \text{équation 1-23}$$

$$\lambda_{ET}(F) = \lambda_{E,0} \exp(-\beta_E F) \quad \text{équation 1-24}$$

avec $\lambda_{E,0}$ le libre parcours moyen de ralentissement de l'électron en l'absence de champ et β_E un paramètre de mobilité en cm/V [14].

L'effet du champ sur le courant balistique d'électrons secondaires peut ainsi être décrit par une probabilité d'atténuation dont l'expression est, suivant la direction considérée :

$$W_{EF} = \exp\left(-\frac{\Delta x}{\lambda_{E,0} \exp(\pm \beta_E F)}\right) \quad \text{équation 1-25}$$

avec Δx le pas de calcul.

L'effet du champ électrique sur le flux de trous est similaire :

$$W_{HF} = \exp\left(-\frac{\Delta x}{\lambda_{H,0} \exp(\pm \beta_H F)}\right) \quad \text{équation 1-26}$$

avec Δx le pas de calcul.

L'effet du signe du champ sur les trous étant évidemment inversé par rapport aux électrons :

$$\lambda_{HR}(F) = \lambda_{H,0} \exp(-\beta_H F) \quad \text{équation 1-27}$$

$$\lambda_{HT}(F) = \lambda_{H,0} \exp(+\beta_H F) \quad \text{équation 1-28}$$

avec $\lambda_{H,0}$ le libre parcours moyen de l'électron en l'absence de champ et β_H un paramètre de mobilité en cm/V [14].

Les libres parcours moyens pour chacune des charges en fonction du champ électrique F sont représentés sur la Figure 1-8.

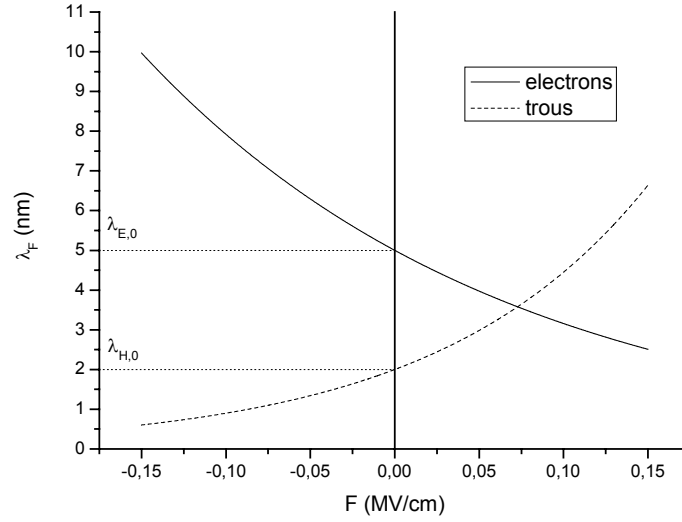


Figure 1-8 : influence du champ électrique F sur le libre parcours moyen d'un électron et d'un trou

III.2.2.d. Densités de courant d'électrons secondaires et de trous balistiques

La densité de courant d'électrons secondaires balistiques dans les deux directions j_{BET}^{BER} est déterminée à partir de la relation suivante :

$$j_{BET}^{BER}(x) = \underbrace{\left[j_{BET}^{BER}(x \pm \Delta x) \right]}_{\text{convection}} + \underbrace{\frac{1}{2} j_0 \left[g_{SE}(x, E'_0) + g_{PE}(x, E'_0) \right] \Delta x}_{\text{génération}} \underbrace{\exp \left[-\frac{\Delta x}{\lambda_{E,0} \exp(\pm \beta_E F)} \right]}_{W_{EF} \text{ atténuation}} \quad \text{équation 1-29}$$

avec Δx le pas de calcul, j_0 la densité de courant incident, g_{SE} le terme de génération de paires électron/trou, g_{PE} le terme associé aux électrons primaires absorbés par l'isolant et W_{EF} le coefficient d'atténuation dû à l'effet du champ électrique.

La densité de courant d'électrons secondaires balistiques j_{BET}^{BER} peut être décomposée en trois termes :

- *Convection* :

Ce terme correspond à la densité de courant d'électrons secondaires balistiques déterminée sur l'élément Δx voisin ($x-\Delta x$ dans la direction transmise, et $x+\Delta x$ dans la direction réfléchie).

- *Génération :*

Ce terme correspond à la quantité d'électrons secondaires générés et d'électrons primaires déposés sur l'élément Δx . Le coefficient $\frac{1}{2}$ provient du caractère isotrope de la génération des charges.

- *Atténuation :*

Ce terme correspond à l'atténuation liée à l'effet du champ électrique sur le libre parcours moyen des charges.

Conditions de réflexion des électrons secondaires à la surface de l'isolant :

Les électrons secondaires se propageant en direction de la surface de l'isolant (direction réfléchi) peuvent franchir cette dernière et être émis dans le vide. Les densités de courant à la surface dans les sens réfléchi $j_{BER}(x=0,t)$ et transmis $j_{BET}(x=0,t)$ ne sont donc pas équivalentes. La probabilité d'émission d'un électron secondaire dans le vide P_{EES} dépend de son énergie cinétique et de l'affinité électronique de l'isolant [27] :

$$P_{EES} = 1 - \sqrt{\frac{\chi}{\bar{E}_{SE}}} \quad \text{équation 1-30}$$

avec χ l'affinité électronique en eV et \bar{E}_{SE} l'énergie moyenne des électrons secondaires dans le matériau que l'on considère égale à :

$$\bar{E}_{SE} = \frac{1}{2} \cdot (E_i - E_g) \quad \text{équation 1-31}$$

avec E_g l'énergie du gap et E_i l'énergie d'ionisation (on considère que l'énergie des électrons secondaires et des trous est la même).

La partie des électrons réfléchis à la surface constitue la quantité initiale d'électrons transmis à la surface. La condition de discontinuité entre les composantes transmise et réfléchi à la surface s'écrit alors :

$$j_{BET}(x=0,t) = (1 - P_{EES}) \cdot j_{BER}(x=0,t) \quad \text{équation 1-32}$$

La partie non-réfléchi est ré-émise dans le vide :

$$j_{SEE} = P_{EES} \cdot j_{BER}(x=0,t) \quad \text{équation 1-33}$$

avec j_{SEE} la densité de courant d'émission électronique secondaire.

Cette condition de surface doit être modifiée lorsque les électrons secondaires émis dans le vide sont attirés par la surface de l'isolant (cas du potentiel de surface V_0 positif) [28]. Pour pallier ce phénomène, une grille polarisée à un potentiel V_G est placée à proximité de la surface afin d'accélérer les électrons secondaires et contrer l'effet du potentiel de surface positif. Dans ce cas, la condition limite devient :

$$j_{BET}(x=0,t) = (1 - P_{EES}) \cdot j_{BER}(x=0,t) \cdot P_G \quad \text{équation 1-34}$$

avec P_G le taux d'électrons secondaires attirés par l'isolant :

$$P_G = 1 - \exp\left(-\frac{V_0 - V_G}{V_{SE}}\right) \quad \text{équation 1-35}$$

eV_{SE} (≈ 5 eV) est l'énergie moyenne des électrons secondaires émis dans le vide.

La densité de courant de trous balistiques j_{BHT}^{BHR} est déterminée de façon similaire :

$$j_{BHT}^{BHR}(x) = \underbrace{\left[j_{BHT}^{BHR}(x \pm \Delta x) \right]}_{\text{convection}} + \underbrace{\left[\frac{1}{2} j_0 g_{SE}(x, E'_0) \Delta x \right]}_{\text{génération}} \underbrace{\exp\left[-\frac{\Delta x}{\lambda_{E,0} \exp(\mp \beta_H F)} \right]}_{W_{HF} \text{ atténuation}} \quad \text{équation 1-36}$$

avec Δx le pas de calcul, j_0 la densité de courant incident, g_{SE} le terme de génération de paires électron/trou et W_{HF} le coefficient d'atténuation dû à l'effet du champ électrique.

Conditions de réflexion des trous à la surface de l'isolant :

Les trous ne pouvant être émis dans le vide, les composantes transmise et réfléchie sont égales :

$$j_{BHR}(x=0,t) = j_{BHT}(x=0,t) \quad \text{équation 1-37}$$

III.2.3. Courants de diffusion, piégeage et recombinaison des charges

Les électrons secondaires et les trous balistiques, après atténuation par le champ électrique, continuent à évoluer dans le matériau en diffusant (ou dérivant) sous l'action du champ électrique le long du bas de la bande de conduction pour les électrons et du haut de la bande de valence pour les trous. Durant cette diffusion, ils peuvent être piégés ou bien se recombiner avec les charges piégées de signe opposé ce qui modifie les densités de courant de diffusion.

III.2.3.a. Section efficace de piégeage

Le piégeage des charges au cours de leur diffusion mais également leur dépiégeage du fait de l'action combinée de la température et du champ électrique peut être introduit dans le code de calcul sous la forme d'une atténuation de la densité de courant de diffusion.

L'évolution de la densité de charges non piégées n peut être exprimée par une cinétique du premier ordre :

$$\frac{dn}{n} = - \left[S \left(N - \frac{\rho}{e_0} \right) - \frac{\rho}{e_0 n} f \cdot \exp\left(-\frac{E_T - \Delta E_{PF}}{kT} \right) \right] dt \quad \text{équation 1-38}$$

avec S la section efficace de piégeage, N la densité de pièges dont ρ/e_0 sont occupés. La probabilité de dépiégeage due à l'effet Poole-Frenkel [29,30] inclut le facteur de fréquence f et l'abaissement de l'énergie de dépiégeage E_T par le terme ΔE_{PF} dépendant du champ électrique.

En mettant en facteur la section efficace de piégeage S et la fraction de sites inoccupés $\left(N - \frac{\rho}{e_0}\right)$, on obtient :

$$\frac{dn}{n} = - \left(N - \frac{\rho}{e_0}\right) S \left[1 - \frac{\frac{\rho}{e_0}}{nS \left(N - \frac{\rho}{e_0}\right)} \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{E_T - \Delta E_{PF}}{kT}\right) \right] dt \quad \text{équation 1-39}$$

avec entre crochets un facteur de modulation de la section efficace qui ne peut varier qu'entre 0 et 1.

Afin de simplifier ce facteur, nous introduisons l'approximation suivante en s'assurant qu'il ne puisse varier qu'entre 0 et 1 :

$$\frac{dn}{n} = - \left(N - \frac{\rho}{e_0}\right) S_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{E_T - \Delta E_{PF}}{kT}\right) \right] dt \quad \text{équation 1-40}$$

avec S_0 la section efficace de piégeage.

La présence d'un champ électrique entraîne l'abaissement (dans la direction du champ) de la barrière de potentiel à franchir pour le dépiégeage d'une charge (Figure 1-9). L'énergie à fournir à une charge pour permettre son dépiégeage sera alors plus faible. Ce dépiégeage sous l'effet combiné de la température et du champ électrique est assimilable à l'effet Poole-Frenkel observé dans le cas de gaz.

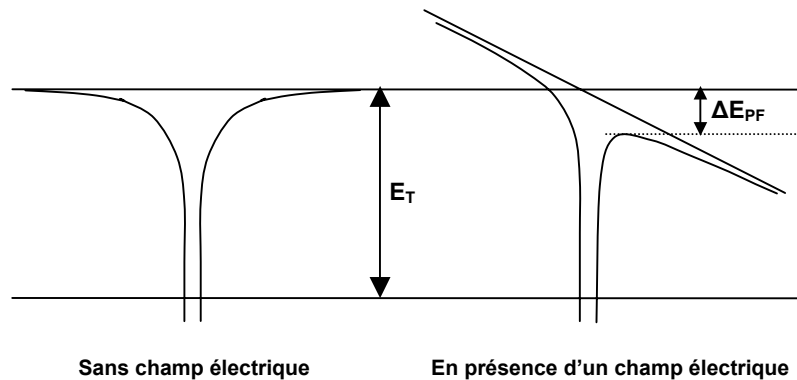


Figure 1-9 : abaissement de la barrière de dépiégeage par effet Poole-Frenkel

L'abaissement de l'énergie d'activation du dépiégeage dû à au champ électrique F est donné par :

$$\Delta E_{PF} = 2 \frac{e_0^{3/2}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2}} F^{1/2} = \beta_{PF} F^{1/2} \quad \text{équation 1-41}$$

avec e_0 la charge élémentaire, ϵ_0 et ϵ_r respectivement la permittivité diélectrique et la constante diélectrique statique et F le champ électrique.

La section efficace de piégeage/dépiégeage peut finalement s'écrire :

$$S_{PF} = S_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{E_T - \Delta E_{PF}}{kT}\right) \right] \quad \text{équation 1-42}$$

L'évolution du rapport S_{PF}/S_0 en fonction de la température pour différentes valeurs du champ électrique F pour une énergie d'activation de dépiégeage $E_T = 0,1$ eV est présentée sur la Figure 1-5. A titre de comparaison, la courbe correspondant à une énergie $E_T = 3$ eV (associée aux pièges profonds) et un champ électrique $F = 0,1$ MV/cm est également présentée.

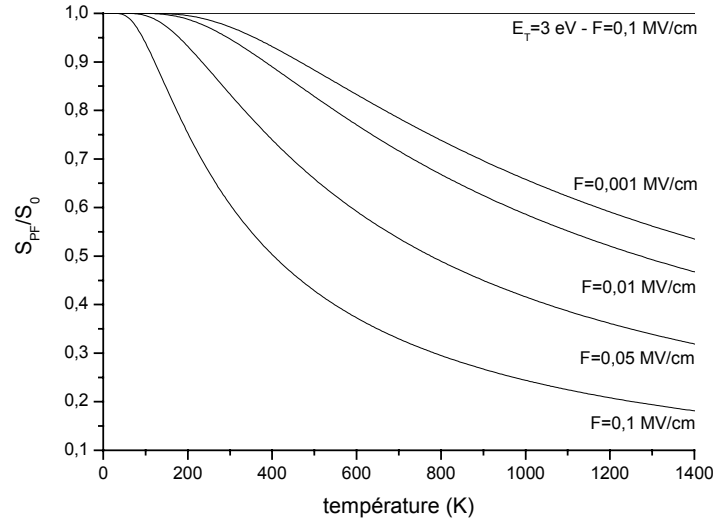


Figure 1-10 : évolution avec la température de la section efficace de piégeage/dépiégeage pour $E_T = 0,1$ eV et différentes valeurs du champ électrique et pour $E_T = 3$ eV et $F = 0,1$ MV/cm

Pour les valeurs de champ électrique et de température faibles, la section efficace de piégeage/dépiégeage S_{PF} tend vers S_0 la section efficace de piégeage. Ce qui signifie que les charges restent piégées. Pour les valeurs élevées de champ électrique et de température S_{PF} tend vers 0, les charges ne se piègent plus.

Dans le cas de pièges profonds ($E_T = 3$ eV) et pour une valeur de champ électrique $F = 0,1$ MV/cm, ce qui correspond comme nous le verrons par la suite à l'ordre de grandeur rencontré dans le matériau lors de l'injection, la section efficace de piégeage/dépiégeage S_{PF} reste égale à S_0 . Les charges piégées dans ce type de piège restent donc piégées, et ce quelle que soit la température.

Les coefficients d'atténuation de la densité de courant de diffusion liés au piégeage/dépiégeage pour les deux profondeurs de pièges considérés (1 : peu profonds ; 2 : profonds) pour les électrons (E) et les trous (H) s'écrivent comme suit :

Pour les pièges à électrons peu profonds :

$$W_{E1} = \exp \left[- \left(N_1 - \frac{\rho_{E1}}{e_0} \right) S_{E10} \left(1 - \exp \left(- \frac{E_{E1} - \Delta E_{PF}}{kT} \right) \right) \Delta x \right] \quad \text{équation 1-43}$$

Pour les pièges à électrons profonds :

$$W_{E2} = \exp \left[- \left(N_2 - \frac{\rho_{E2}}{e_0} \right) S_{E20} \left(1 - \exp \left(- \frac{E_{E2} - \Delta E_{PF}}{kT} \right) \right) \Delta x \right] \quad \text{équation 1-44}$$

Pour les pièges à trous peu profonds :

$$W_{H1} = \exp \left[- \left(H1 - \frac{\rho_{H1}}{e_0} \right) S_{H10} \left(1 - \exp \left(- \frac{E_{H1} - \Delta E_{PF}}{kT} \right) \right) \Delta x \right] \quad \text{équation 1-45}$$

Pour les pièges à trous profonds :

$$W_{H2} = \exp \left[- \left(H1 - \frac{\rho_{H2}}{e_0} \right) S_{H20} \left(1 - \exp \left(- \frac{E_{H2} - \Delta E_{PF}}{kT} \right) \right) \Delta x \right] \quad \text{équation 1-46}$$

avec S_{x0} la section efficace de piégeage, N_x la densité de pièges dont ρ_x/e_0 sont occupés.

Il est important de noter que ces coefficients d'atténuation ne rendent pas compte d'un réel dépiégeage des charges mais plutôt d'une diminution de l'activité des pièges sous l'effet combiné de la température et du champ électrique.

III.2.3.b. Section efficace de recombinaison électron/trou

Les charges, lors de leur diffusion, peuvent se recombiner avec des charges piégées de signe opposé. Les transitions de recombinaison d'un porteur avec une charge piégée mettent en jeu des énergies plus faibles qu'une transition directe électron de la bande de conduction + trou de la bande de valence, elles sont donc beaucoup plus probables qu'une transition bande à bande. Les coefficients d'atténuation correspondant aux deux types de charge pour les deux profondeurs de piège considérées s'écrivent comme suit :

$$W_{EH1} = \exp \left[- \frac{\rho_{H1}}{e_0} S_{EH1} \Delta x \right] \quad \text{équation 1-47}$$

$$W_{EH2} = \exp \left[- \frac{\rho_{H2}}{e_0} S_{EH2} \Delta x \right] \quad \text{équation 1-48}$$

$$W_{HE1} = \exp \left[-\frac{\rho_{E1}}{e_0} S_{HE1} \Delta x \right] \quad \text{équation 1-49}$$

$$W_{HE2} = \exp \left[-\frac{\rho_{E2}}{e_0} S_{HE2} \Delta x \right] \quad \text{équation 1-50}$$

avec Δx le pas de calcul, e_0 la charge élémentaire, ρ_{xy} la densité de charges x piégées dans les pièges de type y à la profondeur x et au temps t et S_{xy} la section efficace de recombinaison.

III.2.3.c. Densités de courant de diffusion d'électrons secondaires et de trous

Les densités de courant de diffusion d'électrons secondaires dans les directions réfléchie j_{DET} et transmise j_{DET} sont finalement déterminées à partir des relations suivantes :

$$j_{DER}(x) = \left\{ \begin{array}{l} \text{convection} \\ j_{DER}(x + \Delta x) + \left[j_{BER}(x)[1 - W_{EFR}(x)] + j_{BET}(x)[1 - W_{EFT}(x)] \right] \cdot F_E(x) \\ \text{émission secondaire} \\ - \frac{1}{2} j_{SEE}(x)[1 - W^{EFR}(x)] \end{array} \right\} \times \quad \text{équation 1-51}$$

$\times W_{EH1} \cdot W_{EH2} \cdot W_{E1} \cdot W_{E2}$
 recombinaison piégeage

$$j_{DET}(x) = \left\{ \begin{array}{l} j_{DET}(x - \Delta x) + \left[j_{BER}(x)[1 - W_{EFR}(x)] + j_{BET}(x)[1 - W_{EFT}(x)] \right] \cdot (1 - F_E(x)) \\ - \frac{1}{2} j_{SEE}(x)[1 - W^{EFR}(x)] \end{array} \right\} \times \quad \text{équation 1-52}$$

$\times W_{EH1} \cdot W_{EH2} \cdot W_{E1} \cdot W_{E2}$

Le terme de convection est comparable à celui considéré pour les densités de courant balistiques (cf. équation 1-29). Il correspond à la fraction non-atténuée des électrons de diffusion provenant de l'élément précédent. Le terme de génération correspond à la fraction des électrons balistiques atténués par le champ électrique $j_{BER}^{BER}(x)[1 - W_{EFT}^{EFR}(x)]$. Cette fraction est distribuée dans les deux directions selon la valeur du champ électrique interne $F(x)$ grâce à la fonction F_E qui s'écrit de la façon suivante :

$$F_E = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \frac{F}{F_{E0}} \quad \text{équation 1-53}$$

D'autres fonctions présentant des propriétés semblables (variant entre 0 et 1 selon le signe de F) ont également été envisagées. Celle-ci a l'avantage de présenter une transition « douce » entre 0 et 1.

La variation du facteur F_E en fonction du champ électrique F est présentée sur la Figure 1-11.

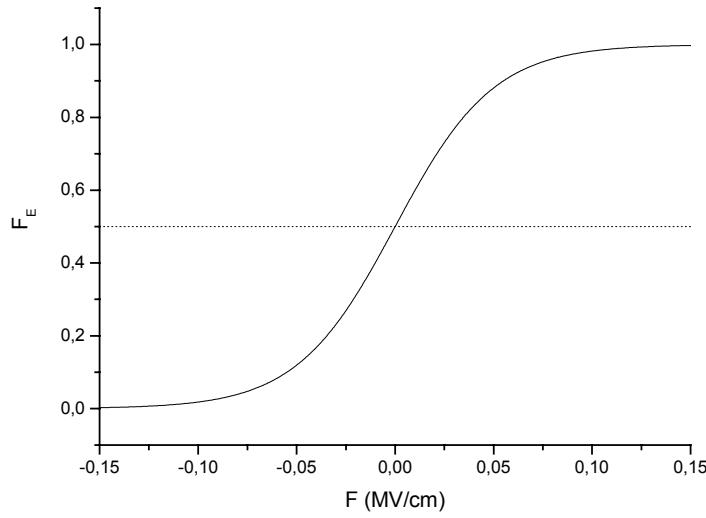


Figure 1-11 : évolution du facteur de champ F_E avec le champ électrique F

Dans le cas d'un champ électrique F positif, les électrons se déplaceront préférentiellement dans la direction réfléchie, alors que dans le cas d'un champ électrique F négatif, ils se déplaceront préférentiellement dans la direction transmise.

Il est également nécessaire de prendre en compte l'émission d'électrons dans le vide depuis le volume du matériau. La dépendance en profondeur de la densité de courant d'émission secondaire s'écrit comme suit :

$$j_{SEE}(x) = j_{SEE}(x - \Delta x) \cdot W_{EFR} \quad \text{équation 1-54}$$

avec $j_{SEE}(x=0)$ donné par l'équation 1-33.

D'où la fraction d'électrons émise dans le vide en fonction de x :

$$g_{SEE} = j_{SEE}(x)(1 - W_{EFR}) \quad \text{équation 1-55}$$

Du fait de l'isotropie de l'émission électronique secondaire, la moitié de cette quantité est soustraite à la densité de courant de diffusion des électrons dans la direction réfléchie et l'autre moitié dans la direction transmise.

La densité de courant subit deux types d'atténuation : la première est due à la recombinaison des électrons avec les trous piégés (W_{EH1} et W_{EH2}) et la deuxième due à leur piégeage dans les deux types de piège (W_{E1} : pièges peu profonds, W_{E2} : pièges profonds).

Conditions de réflexion des électrons secondaires à la surface de l'isolant :

L'énergie des électrons de diffusion est faible (de l'ordre de 0,5 eV) et donc inférieure à l'affinité électronique du matériau. Ils ne peuvent donc pas être ré-émis dans le vide. Cependant,

comme nous l'avons évoqué p. 16, les électrons peuvent être évacués par la cloche métallique placée sur l'échantillon. L'unidirectionnalité du modèle ne nous permettant pas de prendre en considération les courants de surface de manière rigoureuse, nous avons choisi de considérer une condition aux limites similaire à celle considérée dans le cas des électrons balistiques :

$$j_{DET}(x=0,t) = 0,31 \cdot j_{DER}(x=0,t) \quad \text{équation 1-56}$$

La densité de courant de diffusion j_{DHT}^{DHR} des trous est définie de manière analogue (sans le terme lié à l'émission secondaire, les trous ne pouvant être émis dans le vide) :

$$j_{DHR}(x) = \left\{ \overbrace{j_{DHR}(x + \Delta x)}^{\text{convection}} + \left[\overbrace{j_{BHR}(x)[1 - W_{HFR}(x)] + j_{BHT}(x)[1 - W_{HFT}(x)]}^{\text{génération}} \right] \cdot (1 - F_H(x)) \right\} \times$$

$$\times \underbrace{W_{HE1} \cdot W_{HE2}}_{\text{recombinaison}} \cdot \underbrace{W_{H1} \cdot W_{H2}}_{\text{piégeage}}$$

équation 1-57

$$j_{DHT}(x) = \left\{ j_{DHT}(x - \Delta x) + \left[j_{BHR}(x)[1 - W_{HFR}(x)] + j_{BHT}(x)[1 - W_{HFT}(x)] \right] \cdot F_H(x) \right\} \times$$

$$\times W_{HE1} \cdot W_{HE2} \cdot W_{H1} \cdot W_{H2}$$

équation 1-58

avec un terme de convection correspondant à la fraction non-atténuée de la densité de courant de diffusion de trous provenant de l'élément voisin, un terme de génération correspondant à la fraction atténuée de la densité de courant de trous balistiques sur le même élément pondéré par un facteur de champ F_H analogue à celui décrit dans le cas des électrons :

$$F_H = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \frac{F}{F_{H0}} \quad \text{équation 1-59}$$

et les termes d'atténuation correspondant à la recombinaison des trous avec les électrons piégés (W_{HE1} , W_{HE2}) et à leur piégeage plus ou moins profond (W_{H1} , W_{H2}).

Conditions de réflexion des trous à la surface de l'isolant :

Les trous ne pouvant être émis dans le vide, les composantes transmise et réfléchie sont égales :

$$j_{DHR}(x=0,t) = j_{DHT}(x=0,t) \quad \text{équation 1-60}$$

III.2.3.d. Distribution des charges dans les pièges

La quantité d'électrons piégés durant un intervalle de temps Δt est donné par :

$$\Delta \rho_{E1} = \left[\frac{j_{DER}(x) + j_{DET}(x)}{\Delta x} (1 - W_{E1}(x)) - \frac{j_{DHR}(x) + j_{DHT}(x)}{\Delta x} (1 - W_{HE1}(x)) \right] \cdot \Delta t \quad \text{équation 1-61}$$

$$\Delta\rho_{E2} = \left[\frac{j_{DER}(x) + j_{DET}(x)}{\Delta x} (1 - W_{E2}(x)) - \frac{j_{DHR}(x) + j_{DHT}(x)}{\Delta x} (1 - W_{HE2}(x)) \right] \cdot \Delta t \quad \text{équation 1-62}$$

Deux composantes sont prises en compte pour le calcul de ces quantités :

- Le premier terme correspond à la fraction d'électrons piégés du fait du processus de piégeage/dépiégeage ;
- le second, qui est soustrait au premier, permet la prise en compte de la recombinaison entre les trous diffusants et les électrons déjà piégés, ce qui entraîne une diminution du nombre d'électrons piégés.

Le nombre de trous piégés durant un intervalle de temps Δt est obtenu de façon similaire :

$$\Delta\rho_{H1} = \left[\frac{j_{DHR}(x) + j_{DHT}(x)}{\Delta x} (1 - W_{H1}(x)) - \frac{j_{DER}(x) + j_{DET}(x)}{\Delta x} (1 - W_{EH1}(x)) \right] \cdot \Delta t \quad \text{équation 1-63}$$

$$\Delta\rho_{H2} = \left[\frac{j_{DHR}(x) + j_{DHT}(x)}{\Delta x} (1 - W_{H2}(x)) - \frac{j_{DER}(x) + j_{DET}(x)}{\Delta x} (1 - W_{EH2}(x)) \right] \cdot \Delta t \quad \text{équation 1-64}$$

Lors du calcul par ordinateur, des variations brutales de ces différentes quantités peuvent intervenir et, si le pas de temps Δt est trop grand, elles conduisent à des résultats erronés. Afin de s'affranchir de ce problème il est nécessaire de normaliser ces quantités par rapport à la charge totale calculée numériquement pour chaque intervalle de temps Δt en considérant le flux total des différents courants :

$$\Delta\rho_{tot} = - \frac{j_{tot}(x + \Delta x) - j_{tot}(x - \Delta x)}{2\Delta x} \Delta t \quad \text{équation 1-65}$$

avec j_{tot} la densité de courant totale (cf. équation 1-14) et Δx le pas de calcul.

La charge totale $\Delta\rho_{tot}$ ainsi calculée permet de tenir compte de l'ensemble des processus ayant une influence sur le flux de charges : l'émission secondaire, la recombinaison et le piégeage/dépiégeage.

La normalisation des quantités de charges piégées dans chaque type de site nécessaire pour le calcul des différents courants conduit à distinguer deux cas selon le signe de la charge totale $\Delta\rho_{tot}$:

- Si $\Delta\rho_{tot} \leq 0$

Le nombre d'électrons piégés dans les deux types de sites devient :

$$\Delta\rho_{E1} = \frac{\Delta\rho_{E1}}{\Delta\rho_{E1} + \Delta\rho_{E2}} |\Delta\rho_{tot}| \quad \text{équation 1-66}$$

$$\Delta\rho_{E2} = \frac{\Delta\rho_{E2}}{\Delta\rho_{E1} + \Delta\rho_{E2}} |\Delta\rho_{tot}| \quad \text{équation 1-67}$$

et la quantité de trous piégés reste inchangée :

$$\Delta\rho_{H1} = 0 \quad \text{équation 1-68}$$

$$\Delta\rho_{H2} = 0 \quad \text{équation 1-69}$$

- Si $\Delta\rho_{tot} > 0$

Le nombre de trous piégés dans les deux types de sites devient :

$$\Delta\rho_{H1} = \frac{\Delta\rho_{H1}}{\Delta\rho_{H1} + \Delta\rho_{H2}} |\Delta\rho_{tot}| \quad \text{équation 1-70}$$

$$\Delta\rho_{H2} = \frac{\Delta\rho_{H2}}{\Delta\rho_{H1} + \Delta\rho_{H2}} |\Delta\rho_{tot}| \quad \text{équation 1-71}$$

et la quantité d'électrons piégés reste inchangée :

$$\Delta\rho_{E1} = 0 \quad \text{équation 1-72}$$

$$\Delta\rho_{E2} = 0 \quad \text{équation 1-73}$$

La charge piégée totale est ainsi cohérente avec celle calculée à partir de la divergence des courants totaux en chaque point :

$$\rho_{tot}(x) = -\rho_{E1} - \rho_{E2} + \rho_{H1} + \rho_{H2} \quad \text{équation 1-74}$$

III.3. Schéma de principe du code de calcul

Le schéma de principe du code de calcul est présenté sur la Figure 1-12.

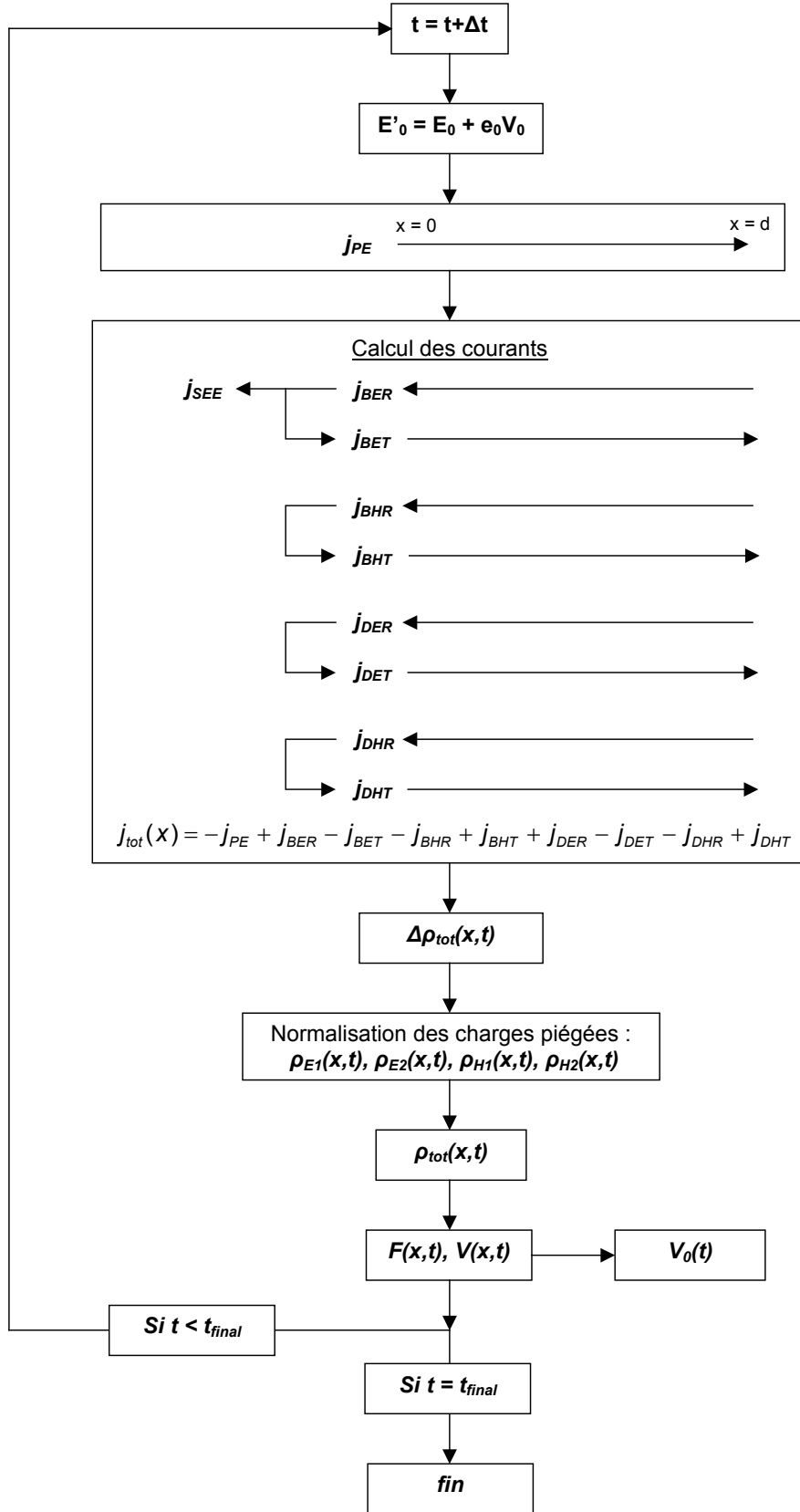


Figure 1-12 : schéma de principe du code de calcul

III.4. Simulation du comportement d'un isolant face à l'injection de charge

Les résultats obtenus dans le cadre de la simulation d'un isolant soumis à une irradiation électronique sont présentés dans cette partie. Le matériau considéré ici est une alumine monocristalline dans laquelle nous avons fait varier la configuration des pièges (densité et profondeur) afin de modéliser l'impact de la microstructure, en particulier sur l'évolution des courbes de courant de masse. L'influence de la température a également été étudiée.

III.4.1. Paramètres de simulation

III.4.1.a. Paramètres relatifs au matériau

Les paramètres relatifs au matériau, nécessaires à la simulation, sont rassemblés dans le Tableau 1-3.

Les paramètres présentés dans la première partie de ce tableau correspondent à un échantillon d'alumine monocristalline.

Afin de se rapprocher des matériaux étudiés dans ce travail (alumine polycristalline avec une phase secondaire aux joints de grains), nous avons fait varier les paramètres relatifs au pièges. Pour les pièges peu profonds, nous avons choisi de faire varier leur profondeur entre 0,09 et 0,1 eV, ce qui correspond à la profondeur des pièges que l'on est susceptible de rencontrer aux niveau des interfaces dans nos matériaux (cf. II.2.2.a). La densité de ces pièges est relativement élevée ($5 \cdot 10^{19}$ - $5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³) car ils correspondent aux interfaces qui représentent une surface importante.

Les pièges profonds sont associés à des défauts ponctuels (surtout des lacunes d'oxygène) (cf. II.2.2.b). Ils sont beaucoup moins nombreux (10^{16} cm⁻³ [31]) que les sites présents aux interfaces et sont majoritairement des pièges à électrons. De plus, comme nous l'avons vu précédemment (III.2.3.a), ils sont, du fait de leur profondeur, peu sensibles à l'effet de la température.

Dans le cadre de la simulation présentée dans la suite de cette partie, nous n'avons fait varier que les paramètres relatifs au piégeage peu profond. En effet, du fait de leur faible profondeur (donc de leur sensibilité au dépiégeage) et de leur densité élevée (comparativement à celle des pièges profonds), ce sont ces pièges qui contrôlent le comportement de l'isolant lors de l'irradiation.

Al_2O_3			
	épaisseur	ep (mm)	3
	densité		3,98
	masse atomique	A (g)	20,4
	numéro atomique pondéré	Z	10
	largeur de la bande interdite	E_G (eV)	9 [32]
	énergie création paire électron/trou	E_i (eV)	28 [25,26,33]
	permittivité diélectrique statique	ϵ_r	10 [34,35]
	affinité électronique	χ (eV)	0,9 [36]
	facteur de rétrodiffusion	η	0,18 [24,27]
	facteur puissance	p	2 [24,27]
électrons	libre parcours moyen	λ_{E0} (Å)	50 [28]
	sensibilité champ électrique	β_{E0} (cm/V)	$4,6 \cdot 10^{-6}$ [28]
trous	libre parcours moyen	λ_{H0} (Å)	20 [28]
	sensibilité champ électrique	β_{H0} (cm/V)	$8 \cdot 10^{-7}$ [28]
Recombinaison			
	section efficace	$S_{EH1} = S_{EH2} = S_{HE1} = S_{HE2}$ (cm ²)	10^{-11}
Piégeage peu profond			
électrons	densité de pièges	N_1 (cm ⁻³)	$5 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20}$
	section efficace	S_{E1} (cm ²)	10^{-13}
	énergie d'activation	E_{E1} (eV)	0,09 – 0,11
trous	densité de pièges	H_1 (cm ⁻³)	$5 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20}$
	section efficace	S_{H1} (cm ⁻³)	10^{-13}
	Energie d'activation	E_{H1} (eV)	0,09 – 0,11
Piégeage profond			
électrons	densité de pièges	N_2 (cm ⁻³)	10^{16}
	section efficace	S_{E2} (cm ²)	10^{-13}
	énergie d'activation	E_{E2} (eV)	3
trous	densité de pièges	H_2 (cm ⁻³)	10^{15}
	section efficace	S_{H2} (cm ⁻³)	10^{-13}
	énergie d'activation	E_{H2} (eV)	3

Tableau 1-3 : paramètres de simulation relatifs au matériau

III.4.1.b. Paramètres relatifs aux conditions d'injection

Les paramètres relatifs aux conditions d'injection sont présentés dans le Tableau 1-4.

Durée d'irradiation (ms)	100
Densité de courant j_0 (A/cm ²)	10^{-5}
Energie incidente E_0 (keV)	30

Tableau 1-4 : paramètres de simulation relatifs aux conditions d'injection

III.4.2. Simulation de l'émission électronique secondaire : validation de la méthode analytique

Afin de valider, par comparaison avec les données bibliographiques, notre approche analytique, nous avons déterminé l'évolution du rendement d'émission électronique en fonction de l'énergie des électrons incidents. Pour cela, de très brèves injections d'électrons sont simulées afin que la valeur du potentiel de surface V_0 soit négligeable devant l'énergie des électrons incidents E_0 .

Les conditions d'injections sont présentées dans le Tableau 1-5.

Durée de l'injection (ms)	Densité de courant j_0 (A/cm ²)	Energie des électrons incidents E_0 (keV)
10^{-5}	10^{-5}	0 - 35

Tableau 1-5 : conditions d'injection

L'évolution du rendement d'émission électronique secondaire en fonction de l'énergie des électrons incidents est représentée sur la Figure 1-13.

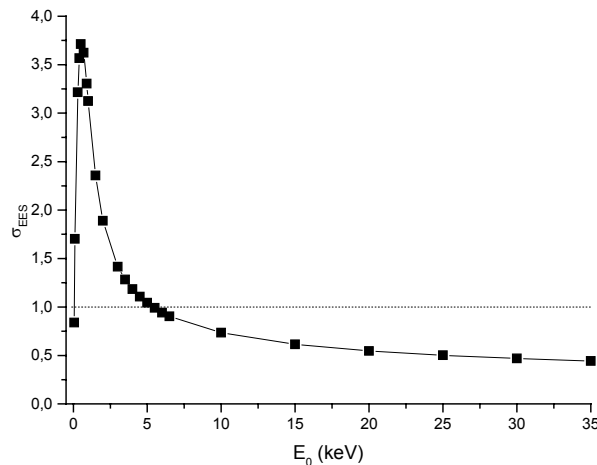


Figure 1-13 : évolution du rendement d'émission électronique secondaire en fonction de l'énergie des électrons incidents ($N_i=H_i=10^{20}$ cm⁻³, $E_{E1}=E_{H1}=0.10$ eV, $T=300$ K)

Il est délicat de comparer strictement les résultats obtenus par cette simulation à ceux disponibles dans la littérature. Les valeurs caractéristiques extraites de la littérature semblent dépendre de manière importante des conditions expérimentales telles que la géométrie et l'intensité du faisceau incident, la durée de l'injection, les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur, état de surface). L'évolution constatée sur la Figure 1-13 est cependant en accord avec les courbes généralement proposées dans la littérature [37,38,39] ainsi qu'avec celle obtenue par MEYZA dans son travail de thèse [15] :

- émission importante d'électrons ($\sigma_{EES} > 1$) pour des énergies d'électrons E_0 comprises entre les énergies critiques E_{CI} et E_{CII} , respectivement de l'ordre de quelques eV et d'à peu près 6 keV ;
- décroissance exponentielle de σ_{EES} lorsque E_0 est supérieur à quelques keV.

Ceci nous permet de valider la démarche analytique utilisée dans le cadre de la simulation présentée ensuite.

III.4.3. A température ambiante (300 K)

III.4.3.a. Evolution du potentiel de surface, du rendement d'émission secondaire et de la densité de courant de surface

Comme nous l'avons vu précédemment, les électrons peuvent être évacués de la surface par émission secondaire mais également grâce aux courants de surface récoltés par la cloche métallique. Le rendement d'évacuation des électrons rend compte de ces deux phénomènes.

L'évolution du potentiel de surface V_0 , du rendement d'évacuation des électrons, du rendement d'émission électronique σ_{EES} et de la densité de courant de surface j_s au cours de l'irradiation pour différentes valeurs de densité de pièges peu profonds est présentée sur la Figure 1-14.

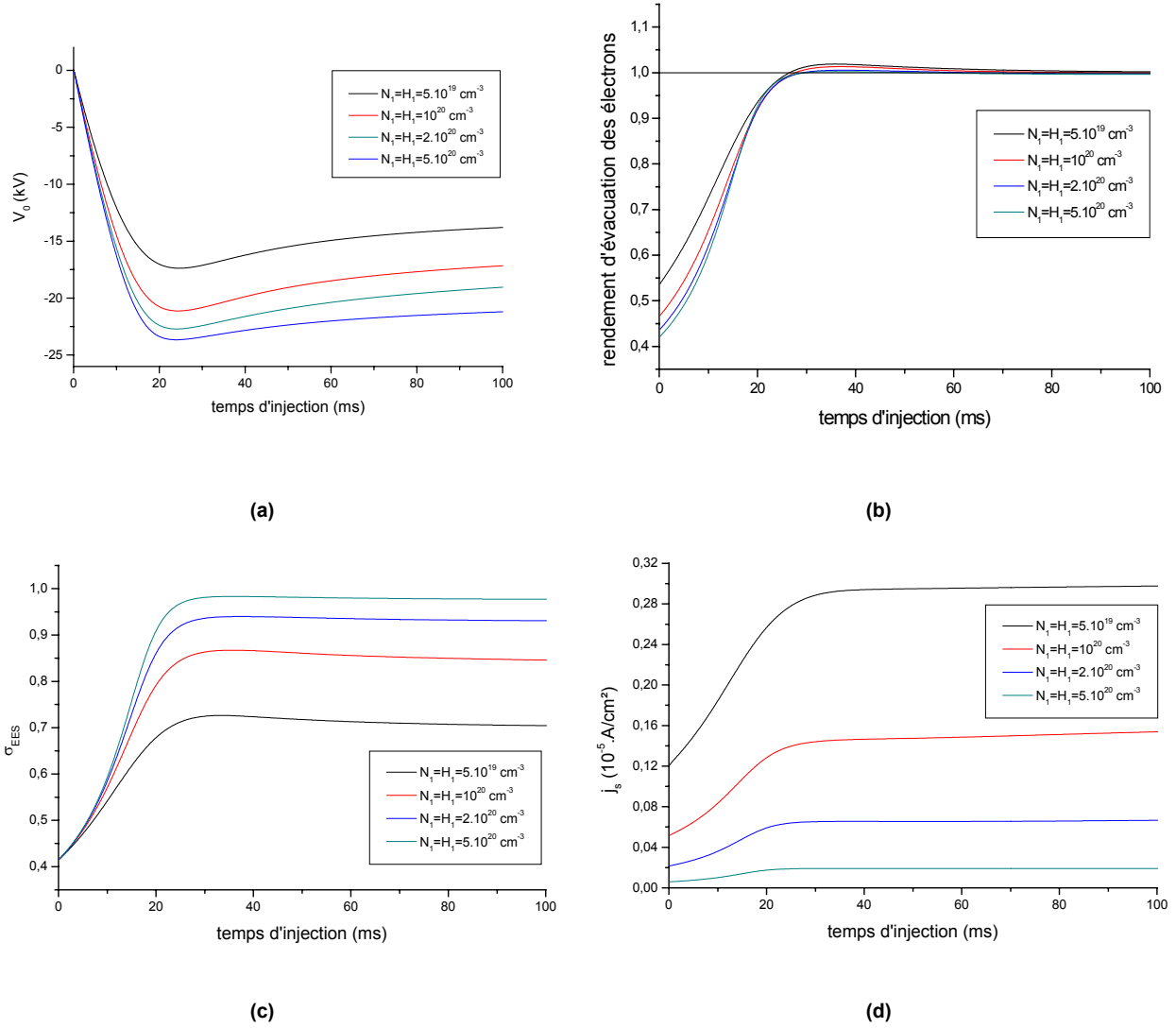


Figure 1-14 : évolution du potentiel de surface V_0 (a), du rendement d'évacuation des électrons (b), du rendement d'émission électronique secondaire σ_{EES} (c) et de la densité de courant de surface j_s (d) au cours de l'irradiation, pour des densités de pièges peu profonds croissantes ($T=300 \text{ K} - E_{Et}=E_{Ht}=0,1 \text{ eV}$)

L'énergie incidente des électrons E_0 est égale en début d'injection à 30 keV, donc supérieure à E_{CII} (cf. Figure 1-13). Le rendement d'émission secondaire est de ce fait inférieur à 1, ce qui signifie que la quantité d'électrons injectés est supérieure à la quantité d'électrons émis dans le vide. Il en résulte donc une charge globale négative à l'origine de la décroissance du potentiel de surface V_0 . Le potentiel de surface négatif entraîne la diminution de l'énergie effective E_0' des électrons incidents, ce qui a pour conséquence l'augmentation du rendement d'émission secondaire (cf. Figure 1-13). Parallèlement, la densité de courant de surface augmente également. Le rendement d'évacuation des électrons, qui tient compte des deux modes d'évacuation, atteint la valeur de 1 puis la dépasse. La quantité d'électrons évacués par l'isolant est alors supérieure à celle injectée dans le matériau, il en résulte une augmentation du potentiel de surface. Le rendement d'évacuation décroît alors pour tendre vers 1 et le potentiel de surface tend vers une

valeur asymptotique qui dépend de la densité de pièges contenue dans l'isolant. Le système tend vers un équilibre entre injection et évacuation.

La régulation de la densité charges s'effectue selon deux mécanismes : par émission secondaire et par conduction au niveau de la surface. La prépondérance de l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend de la densité de pièges. Ainsi, plus la densité de pièges est faible, plus la probabilité pour les charges de se piéger est faible. Le potentiel de surface est alors moins négatif et les électrons incidents sont peu ralentis. Les électrons secondaires sont de ce fait générés plus profondément et leur probabilité d'atteindre la surface et d'être émis dans le vide s'en trouve alors diminuée. En revanche, cette plus faible probabilité de piégeage leur permet de diffuser sur de plus grandes distances et le courant de surface s'en trouve alors augmenté. Lorsque la densité de pièges augmente, c'est le rendement d'émission électronique qui augmente et le courant de surface reste faible.

Ces deux mécanismes sont antagonistes. Il semble que pour les valeurs de densité de pièges choisies dans notre cas l'augmentation du libre parcours moyen du fait de la diminution de la densité de pièges soit prépondérante. En effet, le rendement d'évacuation des électrons augmente lorsque la densité de pièges diminue.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de BRAGA [9] qui a mis en évidence expérimentalement l'existence, dans certains cas, d'un courant permanent permettant la régulation des charges dans un isolant soumis à une irradiation électronique. En effet, dans le cas d'un isolant capable de relaxer les charges, le rendement d'émission n'atteint pas la valeur de 1 et une partie des charges est évacuée de l'isolant grâce à leur diffusion.

III.4.3.b. Répartition des charges au sein de l'isolant et évolution du champ électrique au cours de l'injection

L'évolution de la répartition des charges dans l'isolant au cours de l'irradiation électronique pour une densité de piège $N_T = H_T = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est présentée sur les figures 1-15 et 1-16.

La Figure 1-15 est un zoom des 15 premiers microns. Elle met en évidence un excès de charges positives entre la surface et 15 nm.

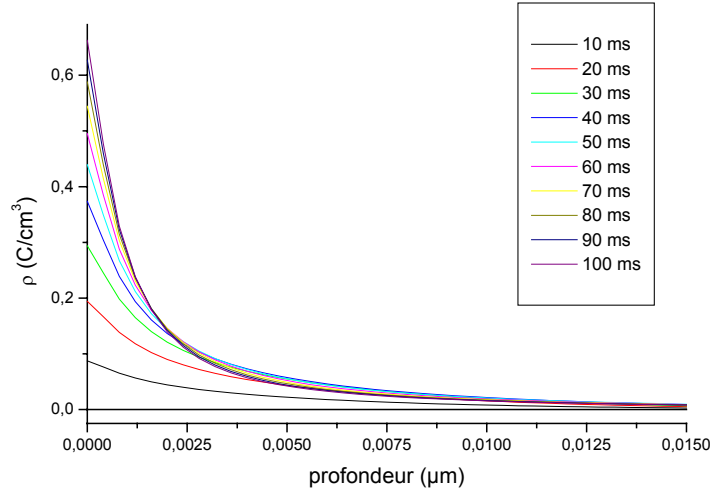


Figure 1-15 : mise en évidence d'un excès de charges positives entre la surface et 15 nm ($T=300$ K - $N_i=H_i=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1 \text{ eV}$)

L'excès de charges négatives au delà de 15 nm est quant à lui mis en évidence sur la Figure 1-16.

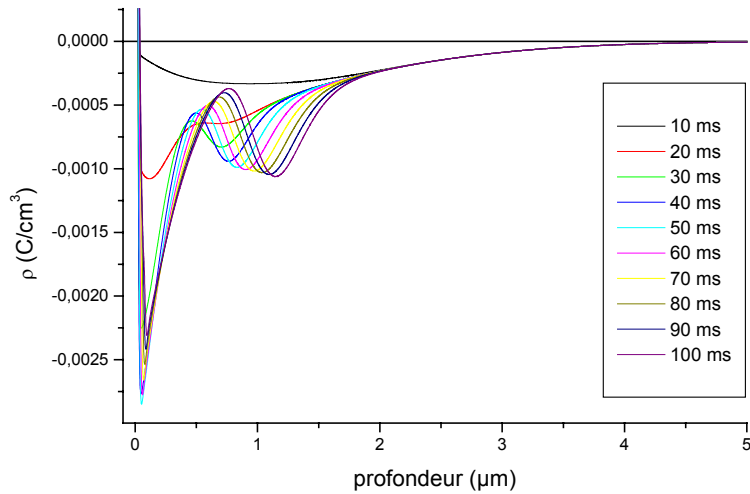


Figure 1-16 : mise en évidence d'un excès de charges négatives entre 200 nm et 4,5 μm ($T=300$ K - $N_i=H_i=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1 \text{ eV}$)

Ce type de répartition est en accord avec la littérature [40,41] et peut être interprété de la manière suivante :

L'évacuation des électrons par la surface du matériau est responsable de l'apparition d'un excès de charges positives près de la surface (Figure 1-15), chaque électron évacué conduisant à la création d'un trou. Cette zone d'excès de charges positives s'étend de la surface jusqu'à une profondeur de 15 nm, ce qui est nettement supérieur au libre parcours moyen d'un électron dans l'alumine (5 nm) du fait de la présence du champ électrique interne qui augmente ce dernier. La

quantité de charges positives en excès croît fortement en début d'injection (jusqu'à 30 ms). Au delà, l'augmentation est moins marquée.

L'excès de charges négatives au delà de 20 nm se répartit en deux familles séparées par une zone dans laquelle la charge globale devient de moins en moins négative. Cette répartition peut s'expliquer si l'on considère l'évolution de la longueur maximale de pénétration au cours de l'injection et l'effet du champ électrique sur le libre parcours moyen des électrons et des trous. Comme nous l'avons vu précédemment, le potentiel de surface décroît rapidement au cours des vingt premières millisecondes d'injection. Cette décroissance entraîne une diminution de l'énergie des électrons incidents et donc une diminution de leur longueur de pénétration. Les électrons primaires sont donc injectés de moins en moins profondément dans l'isolant. Parallèlement, comme le montre la Figure 1-17, le champ électrique devient de plus en plus positif entre la surface et 1,5 μm . Au delà de 1,5 μm , le champ électrique change de signe et décroît jusqu'à une valeur stationnaire.

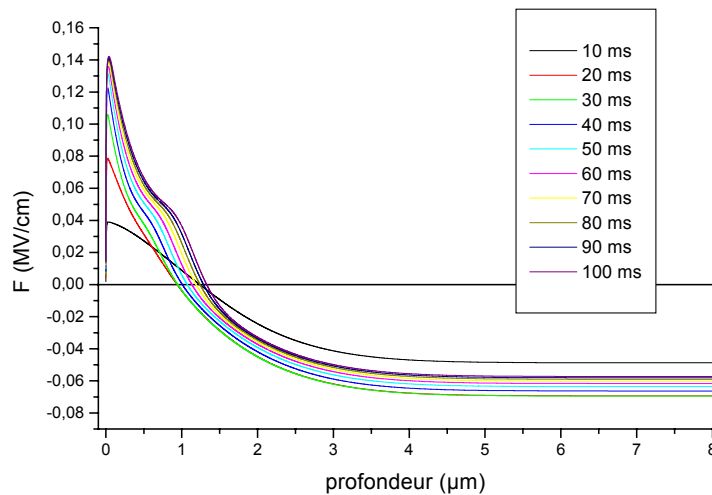


Figure 1-17 : évolution du champ électrique F au cours de l'irradiation électronique ($T=300\text{ K}$ - $N_i=H_i=10^{20}\text{ cm}^{-3}$ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1\text{eV}$)

Selon le signe du champ électrique, les charges vont se déplacer préférentiellement dans une direction du fait de la modification de leur libre parcours moyen. Ainsi dans le cas d'un champ électrique positif (de 0 à 1,5 μm), les électrons vont migrer vers la surface et les trous dans la direction opposée. Dans le cas d'un champ électrique négatif (au delà de 1,5 μm), les électrons vont migrer vers le cœur de l'échantillon et les trous vers la surface. La diminution de la longueur maximale de pénétration des électrons incidents accentuée par la migration préférentielle des électrons vers la surface conduit à l'accumulation de charges négatives près de la surface et à leur évacuation. Les trous apparus à cause de l'évacuation d'électrons et de la création de paires électron/trou vont migrer depuis la surface vers le cœur sous l'effet du champ électrique positif, ce qui provoque la séparation entre les deux familles de charges négatives. La deuxième famille se

situé dans une zone où le champ électrique est moins élevé et a donc moins d'effet sur le libre parcours moyen des charges.

L'influence de la densité de pièges peu profonds sur la répartition des charges au cours de l'injection est représentée sur la Figure 1-18.

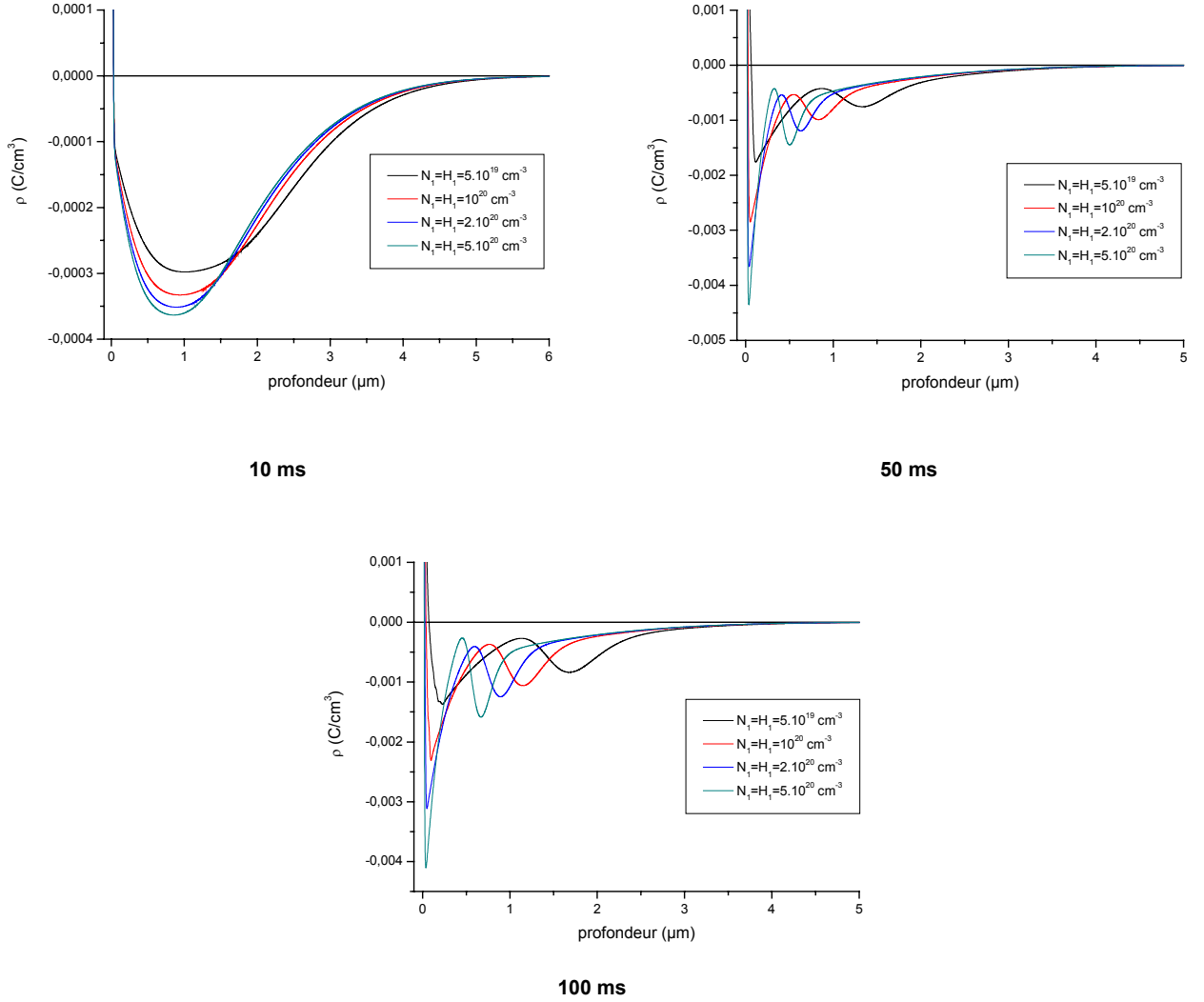


Figure 1-18 : évolution de la distribution des charges avec la densité de pièges peu profonds à trois instants de l'injection ($T=300 \text{ K} - E_{E1}=E_{H1}=0,1 \text{ eV}$)

L'observation de la Figure 1-18 permet de constater que plus la densité de pièges est faible, plus les charges sont présentes profondément dans le matériau. Dans le cas d'une densité de pièges très élevée ($5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la deuxième famille de charges négatives se situe à moins d'un micron de profondeur alors que dans le cas d'une densité de pièges dix fois plus faible cette deuxième famille de charges négatives est située autour de 1,7 μm de profondeur. Deux phénomènes permettent d'expliquer ces différences : moins la densité de pièges est élevée, moins le potentiel de surface est négatif ; les électrons incidents sont alors moins ralentis et pénètrent plus profondément dans l'isolant. De plus, les charges peuvent diffuser sur de plus longues distances sous l'effet du champ électrique (qui est négatif dans cette zone de l'isolant) sans être

piégées. La séparation entre les deux familles de charges négatives est d'autant plus marquée que la densité de piège est faible du fait de cette augmentation de la longueur de diffusion.

III.4.3.c. Evolution de la densité de courant de masse

L'évolution de la densité de courant de masse au cours de l'injection pour différentes valeurs de densité de pièges est représentée sur la Figure 1-19.

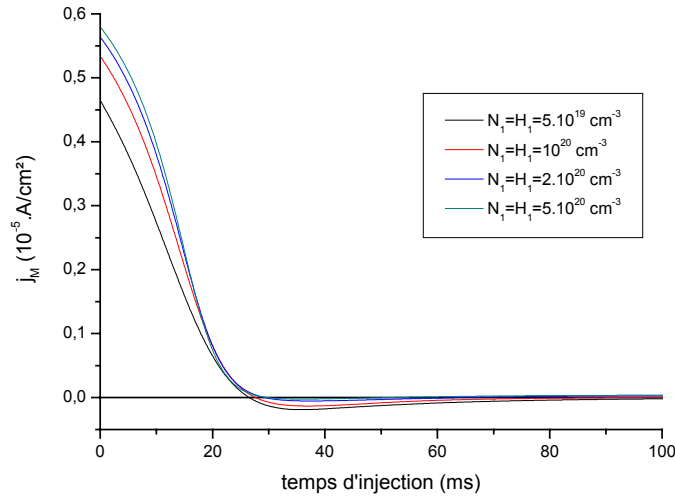


Figure 1-19 : évolution de la densité de courant de masse au cours de l'irradiation électronique pour différentes valeurs de densité de pièges peu profonds ($T=300 \text{ K} - E_{E1}=E_{H1}=0,1 \text{ eV}$)

L'évolution de la densité de courant de masse dépend de l'évolution de la charge implantée dans l'isolant et donc du rendement d'évacuation des électrons. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. §III.4.3.a), l'apparition d'un potentiel de surface négatif provoque une diminution de l'énergie des électrons incidents qui conduit à l'augmentation de l'émission secondaire. De ce fait, la charge nette implantée est de moins en moins négative d'où la décroissance de la densité de courant de masse observée jusqu'à 30 ms d'injection. Au-delà, l'énergie effective des électrons incidents et le champ électrique sont tels que le rendement d'évacuation atteint une valeur légèrement supérieure à 1 ce qui signifie que plus d'électrons sont évacués qu'il n'en est implantés dans le matériau. Il en résulte une diminution de la quantité de charges négatives présentes dans le matériau d'où une densité de courant de masse légèrement négative. Cette dernière tend ensuite vers 0 car le système a atteint un équilibre entre l'injection de charges et leur évacuation par la surface.

La diminution de la densité de pièges conduit, comme nous l'avons vu §III.4.3.a à une augmentation de la densité de courant de surface, ce qui permet à un plus grand nombre de charges négatives d'être évacué du matériau. La densité de courant de masse s'en trouve alors diminuée.

III.4.4. Evolution avec la température

Une augmentation de température conduit à la désactivation d'une partie des pièges. L'énergie thermique, combinée à l'effet du champ électrique (effet Poole-Frenkel), va permettre à une partie des charges qui se seraient piégées de rester mobiles.

L'évolution du potentiel de surface V_0 et du rendement d'évacuation des électrons au cours de l'injection pour différentes températures et une densité de pièges $N_I=H_I=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est présentée sur la Figure 1-20.

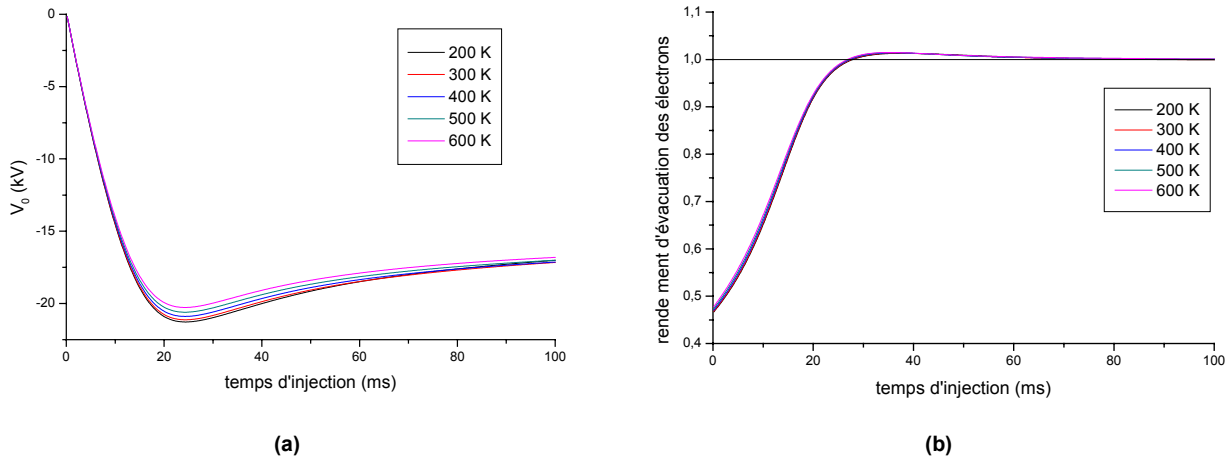


Figure 1-20 : évolution du potentiel de surface V_0 (a) et du rendement d'évacuation des électrons (b) au cours de l'irradiation, de 300 K à 600 K ($N_I=H_I=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1 \text{ eV}$)

Le non-piégeage des charges résultant de l'augmentation de température se traduit par une légère diminution du potentiel de surface en valeur absolue et, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 1-21, par une légère augmentation du rendement d'évacuation des électrons.

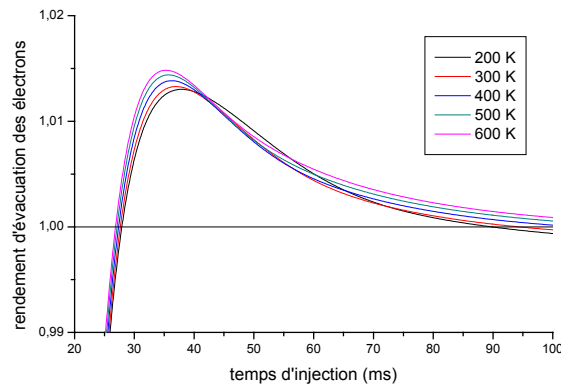


Figure 1-21 : mise en évidence de l'augmentation du rendement d'évacuation des électrons avec la température

L'augmentation de température, en réduisant la probabilité pour une charge d'être piégée, conduit d'une part à une augmentation de la densité de courant de surface et d'autre part à la diminution du rendement d'émission secondaire du fait de la diminution en valeur absolue du potentiel de surface (Figure 1-22).

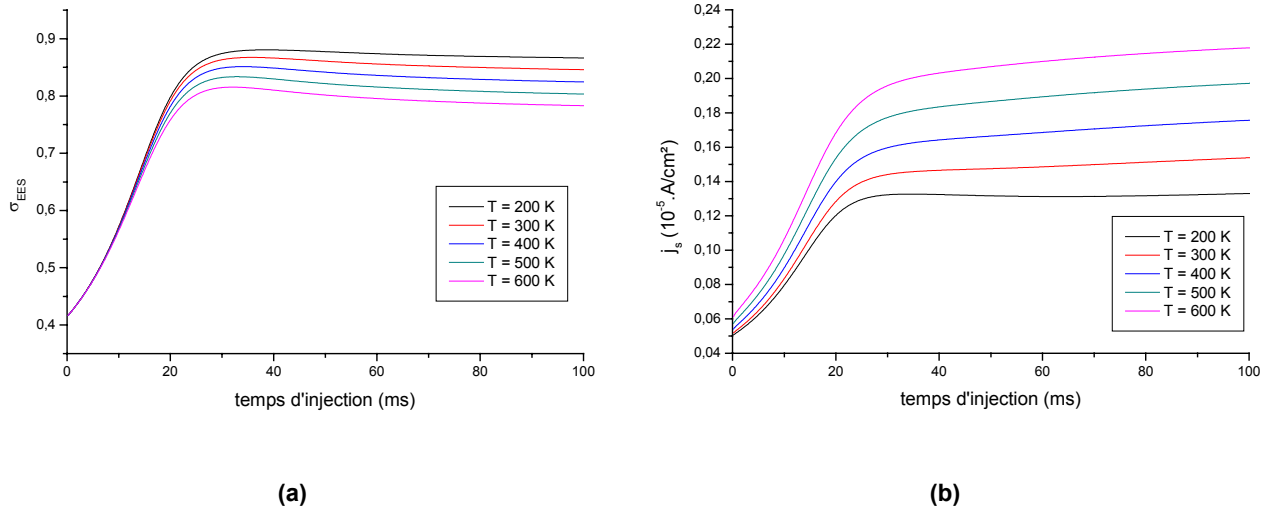


Figure 1-22 : évolution du rendement d'émission électronique secondaire σ_{EES} (a) et de la densité de courant de surface j_s (b) au cours de l'irradiation, de 300 K à 600 K ($N_I=H_I=10^{20}$ cm⁻³ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1$ eV)

L'augmentation du potentiel de surface et de la diffusion des charges sous l'effet du champ électrique conduit à une modification de leur répartition dans l'isolant. Celle-ci est présentée sur la Figure 1-23.

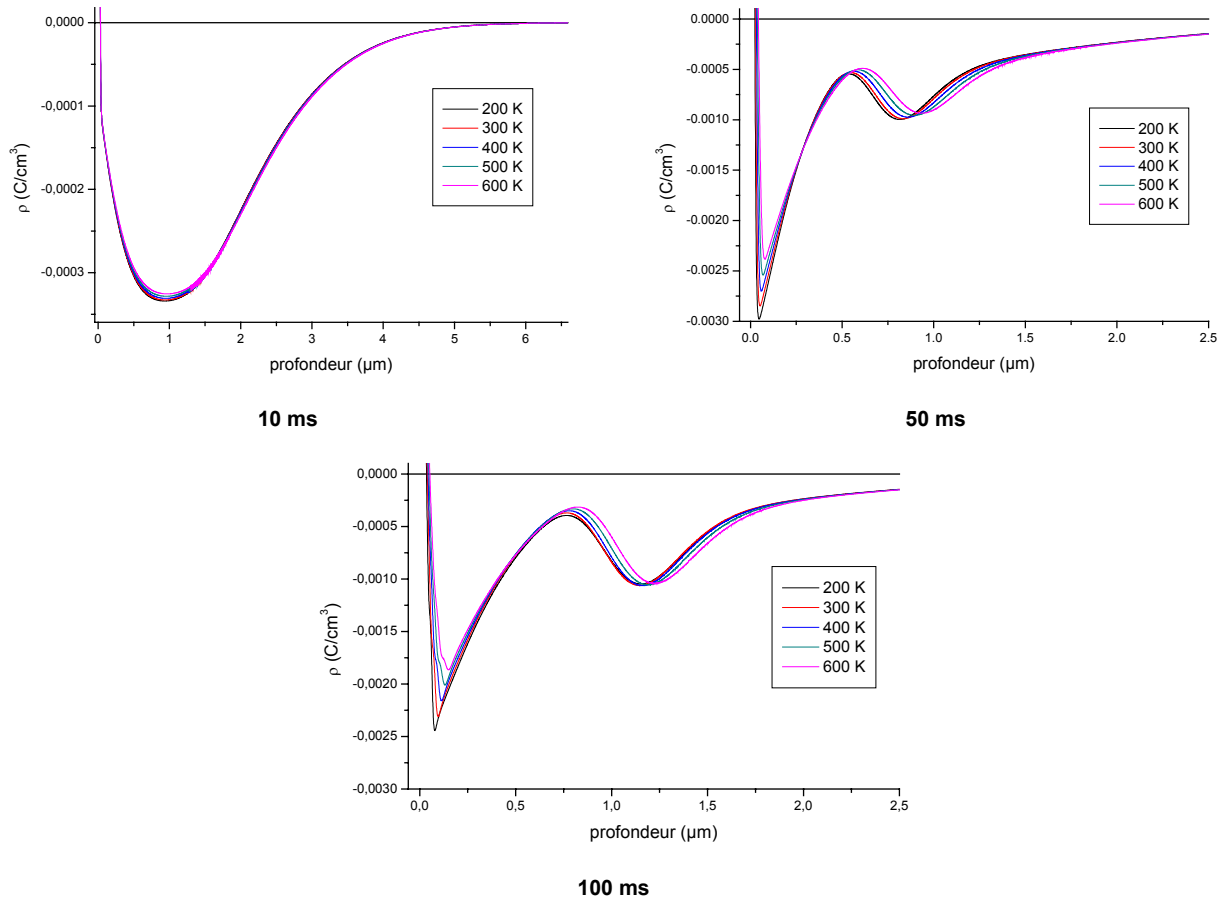


Figure 1-23 : évolution de la distribution des charges avec la température à trois instants de l'injection ($N_I=H_I=10^{20}$ cm⁻³ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1$ eV)

L'accroissement de la température conduit à un étalement des charges dans le matériau.

D'une part, la diminution en valeur absolue du potentiel de surface avec la température permet aux électrons incidents de rentrer plus profondément dans l'isolant. D'autre part, la diminution de l'activité des pièges permet aux charges de diffuser sur de plus longues distances dans le matériau.

L'évolution de la densité de courant de masse en fonction de la température est présentée sur la Figure 1-24.

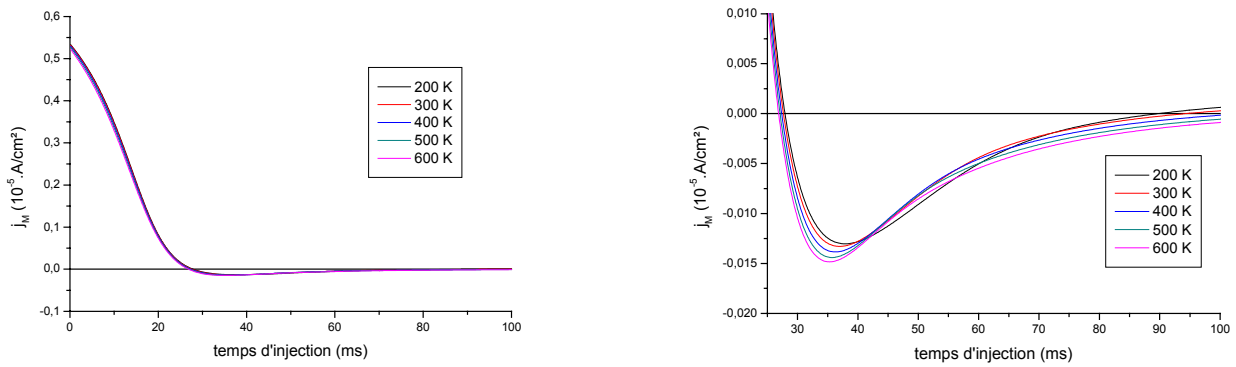


Figure 1-24 : évolution de la densité de courant de masse au cours de l'irradiation électronique pour différentes températures ($N_i=H_i=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ - $E_{E1}=E_{H1}=0,1 \text{ eV}$)

L'augmentation de la température et donc la baisse d'activité des pièges conduit à une diminution plus rapide de la densité de courant de masse. La faible localisation des charges leur permet d'être évacuées du matériau plus rapidement, la charge totale implantée en fin d'injection dans l'isolant est de ce fait plus faible.

L'influence de la température sur le piégeage des charges dépend évidemment de la profondeur des pièges. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la Figure 1-25, pour une température donnée, plus la profondeur des pièges est importante plus la densité de courant de masse décroît rapidement.

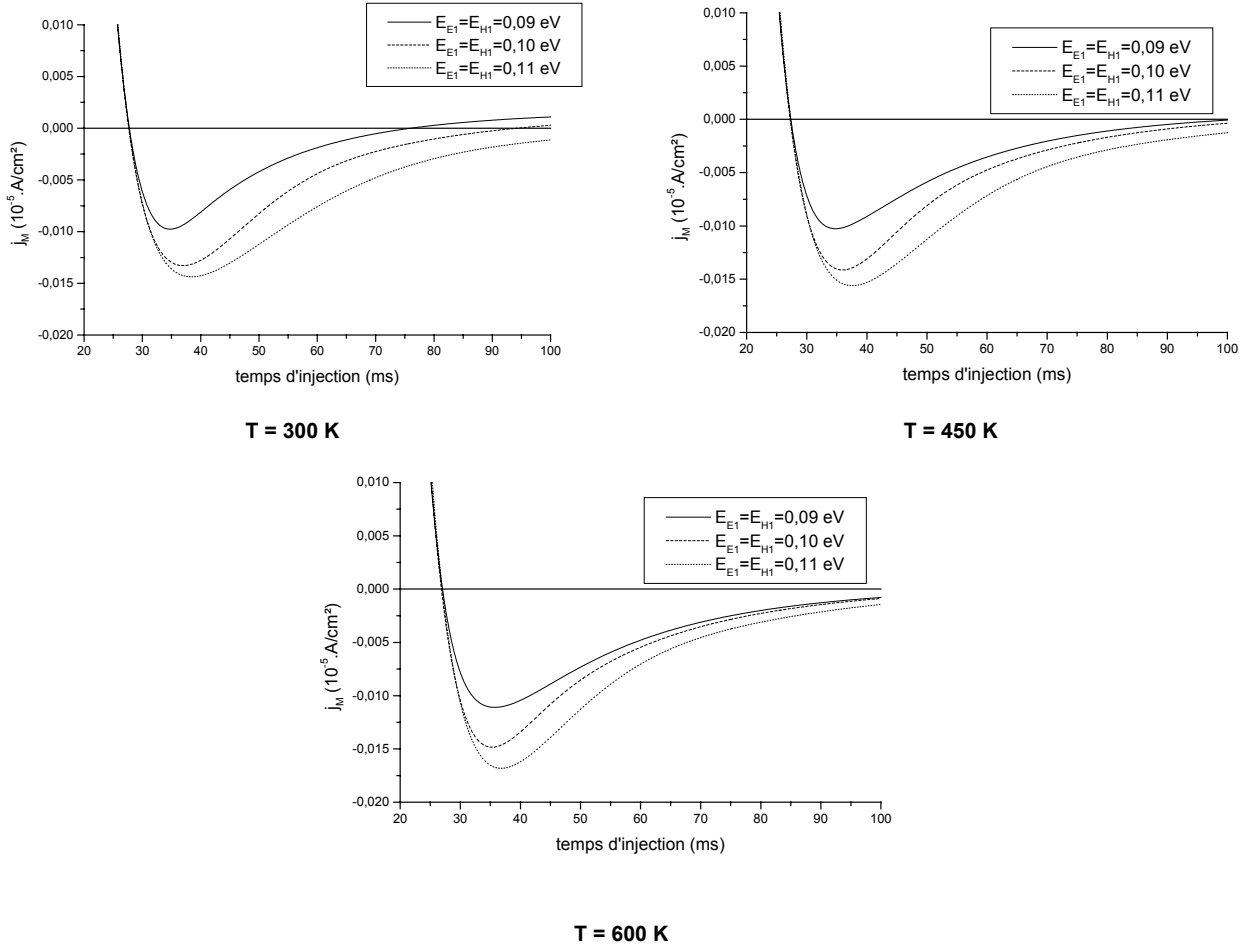


Figure 1-25 : évolution de la densité de courant de masse en fonction de la profondeur des pièges peu profonds pour trois températures ($N_i = H_i = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)

III.4.5. Progrès apportés par l'amélioration du modèle de suivi des charges

La simulation du comportement d'isolants épais soumis à une irradiation électronique réalisée par X. MEYZA dans le cadre de son travail de thèse [15] et basée sur le modèle de suivi balistique des charges [14] a permis d'identifier les mécanismes de régulation à l'origine de l'évolution du système vers un équilibre entre injection et émission d'électrons. Ainsi, il a été montré que la diminution du potentiel de surface vers une valeur très négative entraînait le ralentissement des électrons incidents qui pénètrent de ce fait moins profondément dans l'isolant, ce qui conduit à une augmentation du rendement d'émission secondaire. La décroissance de la courbe de courant de masse en début d'injection, déduite de l'évolution du rendement d'émission, a ainsi été attribuée à l'augmentation en valeur absolue du potentiel de surface qui est d'autant plus marquée que la densité de pièges est élevée.

Le modèle développé dans ce travail inclut, en plus du transport balistique des charges, la diffusion de celles-ci sous l'effet du champ électrique ainsi que leur moindre piégeage par l'action combinée du champ électrique et de la température (effet Poole-Frenkel). La régulation des

charges est ici assurée par l'émission secondaire mais également par la diffusion des charges à la surface de l'isolant. Ces modifications ont permis de mettre en évidence le rôle de la microstructure, par l'intermédiaire de la densité et de la profondeur des pièges, et de la température sur le comportement de l'isolant lorsqu'il est soumis à une injection électronique.

IV. CONCLUSION

La déstabilisation de la charge d'espace est à l'origine du claquage diélectrique des matériaux isolants. Afin d'améliorer les propriétés de résistance à ce phénomène catastrophique il est donc important de mieux comprendre les mécanismes de transport et de piégeage des charges dans ces matériaux.

Les propriétés de conduction des isolants dépendent fortement, comme nous l'avons vu, de leur capacité de piégeage. Les matériaux étudiés dans ce travail contiennent une importante quantité de défauts de différentes natures qui constituent des sites de piégeage potentiels pour les charges. Selon la nature de ces défauts, la localisation des charges sur ces sites sera plus ou moins marquée. Ainsi, les défauts ponctuels (en particulier les lacunes d'oxygène dans notre cas) vont conduire à un piégeage profond quasi-définitif (aux températures considérées dans ce travail < 600 K) alors que les interfaces entre les différentes phases (en particulier aux joints de grains) constitueront des pièges peu profonds à partir desquels les charges pourront se dépiéger sous l'action combinée de la température et du champ électrique interne.

La simulation du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique réalisée dans ce chapitre tient compte de ces phénomènes de piégeage – réduction du piégeage sous l'effet de la température. Le bombardement par des électrons de 30 keV d'énergie conduit ainsi à l'apparition d'une charge globalement négative dans le matériau qui est à l'origine d'un potentiel de surface très négatif. Le matériau réagit à l'apparition de cette charge négative en évacuant les électrons par la surface jusqu'à atteindre un équilibre entre injection et émission. La capacité de piégeage des matériaux dépend de la densité et de la profondeur des pièges ainsi que de la température. Plus la densité de pièges est importante, moins les charges sont mobiles et moins elles peuvent diffuser sous l'effet du champ. De même, moins la température est élevée (ou plus les pièges sont profonds) plus les charges restent localisées sur les sites de piégeage. Cette localisation importante se traduit par un potentiel de surface très négatif qui ralentit considérablement les électrons incidents. Les charges pénètrent moins profondément dans le matériau et ne peuvent diffuser sous l'action du champ, leur régulation est alors assurée essentiellement par l'émission secondaire. Par contre, lorsque les conditions de densité et de profondeur de pièges et/ou de température permettent une diffusion des charges, le potentiel de surface devient moins négatif, les électrons incidents sont alors moins ralentis et pénètrent plus profondément dans le matériau. De plus, leur mobilité est accrue et elles peuvent diffuser, selon le signe du champ électrique, vers le cœur du matériau ou bien vers sa surface et conduire à

l'augmentation du courant de surface. Cet accroissement de la mobilité des charges leur permet d'être évacuées en plus grand nombre du matériau, ce qui se traduit par une diminution plus importante du courant de masse.

Cette simulation comporte cependant des limites importantes. Elle est en effet basée sur un modèle unidirectionnel et ne permet pas de prendre en compte des phénomènes tels que la déviation du faisceau incident du fait de la charge implantée, l'étalement latéral des charges ou encore les courants de surface de manière rigoureuse. Les populations de pièges considérées sont également très simplifiées par rapport à celles des matériaux réels. C'est pourquoi les résultats présentés ici ne peuvent prétendre correspondre exactement à ceux obtenus expérimentalement et présentés dans le chapitre 3. Les variations avec la température sont notamment bien plus faibles que celles observées expérimentalement du fait de la non-prise en compte d'un véritable dépiégeage des charges mais seulement d'une diminution de l'activité des pièges. Cette simulation constitue cependant un outil intéressant pour la compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux.

Cette simulation a ainsi permis de mettre en évidence le rôle important de la microstructure sur le transport des charges dans les matériaux isolants et donc également sur leur capacité à résister au claquage diélectrique. L'optimisation de la rigidité diélectrique passe donc nécessairement par le contrôle de leur microstructure. Ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. BLAISE, C. LE GRESSUS, "Mise en evidence d'un claquage des isolants associé à la destabilisation d'une charge d'espace localisée", *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t.314**, 1017-1024, 1992.
- [2] F. G. WILL, H. G. DELORENZI, K. H. JANORA, "Conduction mechanism of single-crystal alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 295, 1992.
- [3] P. W. M. JACOBS, E. A. KOTOMIN, "Theory of point defect and vacancy motion in corundum crystals", *J. Sol. State. Chem.*, **106**, 27-34, 1993.
- [4] H. FRÖHLICH, "Electrons in lattice fields", *Adv. Phys.*, **3**, 325-361, 1954.
- [5] G. BLAISE, "Charge trapping / detrapping induced lattice polarization / relaxation processes", *CEIDP 95*, 37-39, 1995.
- [6] G. BLAISE, "Microscopic and macroscopic description of the polarization of dielectric materials, the concept of polaron applied to the conduction and trapping of charges", *Le vide, les couches minces*, **260**, 1992.
- [7] G. BLAISE, "Space charge physics and the breakdown process", *J. Appl. Phys.*, **77**, 2916-2927, 1995.
- [8] A. M. STONEHAM, CSC'2 Proceedings, Supplément à la revue "Le vide : science, technique et applications", **275**, 146, 1995.
- [9] D. BRAGA, "Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV – 30 keV)", Thèse, Université Paris XI, Orsay, 2003.
- [10] I. G. AUSTIN, N. F. MOTT, "Polarons in crystalline and non-crystalline materials", *Adv. Phys.*, **18**, 71, 41-102, 1969.
- [11] M. MACEK KRZMANC, M. VALANT, D. SUVUROV, "The dielectric properties of plagioclase feldspars", *Materiali in Technologije*, **37** (1-2), 2003.
- [12] H. LANDOLT, R. BORNSTEIN, Numerical data and functional relationships in science and technology, New Serie, Springer (Ed. K.H. Hellwege), Berlin, 1980.
- [13] G. BLAISE, "Charge localization and transport in disordered dielectric materials", *Journal of Electrostatics*, **50**, 69-89, 2001.
- [14] I. A. GLAVATSKIKH, V. S. KORTOV, H.-J. FITTING, "Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures", *J. Appl. Phys.*, **89**, 440-448, 2001.
- [15] X. MEYZA, "Relations microstructure – comportement face à l'injection de charges – rigidité diélectrique pour des aluminés polycristallines, effet de la température et d'un vieillissement thermique", Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 2003.
- [16] X. MEYZA, D. GOEURLOT, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX, H.-J. FITTING, "Secondary electron emission and self-consistent charge transport and storage in bulk insulators", *J. Appl. Phys.*, **94**, 5384-5392, 2003.

- [17] H.-J. FITTING, X. MEYZA, C. GUERRET-PIECOURT, C. DUTRIEZ, M. TOUZIN, D. GOEURLOT, D. TREHEUX, "Selfconsistent electrical charging in insulators", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2799-2803, 2005.
- [18] H.-J. FITTING, H. GLAEFEKE, W. WILD, G. NEUMANN, "Multiple scattering of fast electrons and their secondary electron generation within semi-infinite targets", *J. Phys. D*, **9**, 2499, 1976.
- [19] J. E. HOLLIDAY, E. J. STERNGLASS, "A new method of determining range-energy relation", *J. Appl. Phys.*, **30**, 1428, 1959.
- [20] A. Y. VYATSKIN, V. V. TRUNEV, "Interaction of electrons with thin layers of dielectrics", *Radiotekhnika i Elektronika (Moscow)*, **9**, 1899-1905, 1972.
- [21] J. R. YOUNG, "Penetration of electrons in aluminium oxide films", *Phys. Rev.*, **103**, 292 1956.
- [22] T. E. EVERHART, P. H. HOFF, "Determination of kilovolt electron energy dissipation vs. penetration distance in solid materials", *J. Appl. Phys.*, **42**, 5837, 1971.
- [23] K. KANAYA, S. OKAYAMA, "Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets", *J. Phys. D.*, **5**, 43-58, 1972.
- [24] H.-J. FITTING, "Transmission, energy distribution, and SE excitation of fast electrons in thin solid films", *Physica Status Solidi (a)*, **26**, 525-535, 1974.
- [25] C. A. KLEIN, "Bandgap dependence and related features of radiation ionisation energies in semiconductors", *J. Appl. Phys.*, **39**, 2039, 1968.
- [26] R. C. ALIG, S. BLOOM, "Electron hole pair creation energies in semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1522-1525, 1975.
- [27] H.-J. FITTING, H. GLAEFEKE, W. WILD, "Electron penetration and energy transfer in solid targets", *phys. Status. Solidi A*, **26**, 525-535, 1974.
- [28] H.-J. FITTING, H. GLAEFEKE, W. WILD, M. FRANKE, W. MULLER, "Electron beam induced charge transport in SiO₂-layers", *Exp. Tech. Phys.*, **27**, 13-24, 1979.
- [29] J. FRENKEL, "On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors", *Phys. Rev.*, **54**, 647-648, 1938.
- [30] J. J. O'DOWEL, *Theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [31] V. A. J. VAN LINT, J. M. BUNCH, T. M. FLANAGAN, "The effect of ionizing radiation on electrical properties of refractory insulators", presented at Radiation effects and tritium technology for fusion reactors, 1975.
- [32] W. H. STREHLOW, E. L. COOK, "Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators", *J. Phys. Chem.*, **2** (1), 163-200, 1973.
- [33] F. S. GOULGING, J. STONE, *Science*, **170**, 280, 1970.

- [34] O. H. WYATT, D. D. HUGES, *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge University Press, 1974.
- [35] D. R. LIDE, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74ème ed., ed : CRC, 1994.
- [36] A. H. SOMMER, *Photoemissive materials*, Wiley ed. New York, 1968.
- [37] P. H. DAWSON, "Secondary electron emission yields of some ceramics", *J. Appl. Phys.*, **37**, 3644, 1966.
- [38] L. REIMER, "Scanning electron microscopy", *Optical Sciences*, **45**, S. Series, Ed. Berlin, 1985.
- [39] O. HACHENBERG, W. BRAUER, "Secondary electron emission of crystalline MgO", *Phys. Rev.*, **91**, 582-587, 1953.
- [40] J. CAZAUX, "A new approach for the transport and the emission yield of secondary electrons from insulators", *nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002.
- [41] R. RENOUD, "Simulation par la méthode Monte-Carlo de la charge d'un isolant soumis au bombardement d'un faisceau électronique focalisé", Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, n°29-95, 1995.

CHAPITRE 2 : RELATIONS ELABORATION - MICROSTRUCTURE – RIGIDITE DIELECTRIQUE

I. INTRODUCTION

Le précédent chapitre a mis en évidence le rôle de la densité de pièges et de leur profondeur, donc de la microstructure, sur le comportement d'un matériau soumis à l'injection de charges et sur l'évolution de ce comportement lorsque la température augmente. La résistance au claquage diélectrique dépend évidemment de ce comportement, donc de la microstructure du matériau qu'il convient, afin d'optimiser cette propriété, de maîtriser par les conditions d'élaboration mises en œuvre.

Afin de comprendre la méthodologie suivie pour sa réalisation, il est utile de replacer ce travail dans le contexte industriel dans lequel il a été mené. Les matériaux étudiés dans ce travail font en effet l'objet d'une application industrielle. Lors de la production de ce type de matériaux, il est fréquent que les conditions d'élaboration varient de façon plus ou moins contrôlée. Ceci peut être la cause de variations importantes des propriétés finales du matériau, dans notre cas la résistance au claquage diélectrique, et ainsi affecter leur fiabilité. Cette étude trouve donc sa motivation dans l'optimisation de la rigidité diélectrique et l'augmentation de la fiabilité des matériaux par la compréhension des relations entre les paramètres d'élaboration et la résistance au claquage diélectrique.

Nous choisissons dans cette introduction de présenter les courbes sous forme de surfaces de réponses obtenues pour la modélisation de la rigidité diélectrique en fonction des paramètres d'élaboration (modèle polynomial du second degré). Cette méthodologie fait abstraction dans un premier temps de la microstructure (démarche de type « boîte noire ») et permet d'appréhender la sensibilité de cette propriété aux fluctuations des conditions de fabrication. Cette méthodologie présente l'avantage, outre de fournir un outil prévisionnel de la variation de la rigidité diélectrique avec les conditions d'élaboration des matériaux, d'obtenir un panel de matériaux pour la suite de l'étude tout en limitant dans un premier temps le nombre. Le plan d'expériences choisi est de type Doëlhert à quatre facteurs [1]. Ce type de plan d'expériences permet de modéliser l'évolution d'une « réponse », ici la rigidité diélectrique en fonction de « variables », ici des paramètres d'élaboration. Le modèle utilisé est simple : un polynôme du second degré et son exploitation permettra de tracer des surfaces de réponses (« nappes » de rigidité modélisée en fonction des paramètres d'élaboration cités). La modélisation repose donc sur l'utilisation du polynôme du

second degré suivant, dont les variables sont le temps d'attrition (X_1), le taux d'ajouts (X_2) ainsi que le temps (X_3) et la température (X_4) de palier :

$$\phi = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 \quad \text{équation 2-1}$$

avec ϕ la réponse = rigidité diélectrique ; X_1 , X_2 , X_3 et X_4 les paramètres d'élaboration ; b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , b_{11} , b_{22} , b_{33} , b_{13} , b_{14} , b_{23} , b_{24} , b_{34} des constantes calculées par le logiciel NemrodW.

Pour les quatre facteurs considérés, les « niveaux » sont les suivants (les niveaux sont les valeurs des paramètres imposées par le plan d'expériences) :

- taux d'ajouts en oxydes (CaO, MgO, SiO₂, cf. II.1.1) (5 niveaux : 3,14 ; 3,64 ; 4,13 ; 4,62 ; 5,10 %)
- temps d'attrition (3 niveaux : 0 ; 15 ; 30 mn)
- temps de palier (7 niveaux : 45 ; 60 ; 75 ; 90 ; 105 ; 120 , 135 mn)
- température de palier (7 niveaux : 1540 ; 1555 ; 1570 ; 1585 ; 1600 ; 1615 ; 1640°C)

Afin de valider le modèle, 3 matériaux supplémentaires aux bornes du domaine ont également été élaborés.

Les conditions d'élaboration ainsi que leur rigidité diélectrique à température ambiante sont rassemblées dans le Tableau 2-1. **Les conditions de fabrication et de caractérisation sont décrites plus loin (partie II).**

Ref.	Poudre	Broyage	% massique d'ajouts	Conditions de frittage		E _c (kV/mm)
				Temps de palier (min)	Température de frittage (°C)	
1	B1	Attrition 15 min	4,13	90	1585	13,9 ± 1,3
2	B2	Attrition 15 min	5,10	90	1585	14,5 ± 0,8
3	B3	Attrition 15 min	3,14	90	1585	14,3 ± 0,6
4	B4	Attrition 15 min	4,62	135	1585	14,3 ± 0,4
5	B5	Attrition 15 min	3,64	45	1585	14,2 ± 0,9
6	B4	Attrition 15 min	4,62	45	1585	14,2 ± 0,9
7	B5	Attrition 15 min	3,64	135	1585	14,3 ± 0,6
8	B4	Attrition 15 min	4,62	105	1630	13,7 ± 0,5
9	B5	Attrition 15 min	3,64	75	1540	12,0 ± 2,6
10	B4	Attrition 15 min	4,62	75	1540	13,3 ± 0,8
11	B1	Attrition 15 min	4,13	120	1540	14,0 ± 0,9
12	B5	Attrition 15 min	3,64	105	1630	13,6 ± 0,6
13	B1	Attrition 15 min	4,13	60	1630	13,9 ± 0,5
14	B6	Attrition 30 min	4,62	105	1600	13,5 ± 0,4
15	B7	Pas d'attrition	3,64	75	1570	13,9 ± 0,4
16	B8	Pas d'attrition	4,62	75	1570	14,0 ± 0,6
17	B9	Pas d'attrition	4,13	120	1570	14,3 ± 0,6
18	B9	Pas d'attrition	4,13	90	1615	14,7 ± 0,9
19	B10	Attrition 30 min	3,64	105	1600	14,7 ± 0,7
20	B11	Attrition 30 min	4,13	60	1600	14,1 ± 0,6
21	B11	Attrition 30 min	4,13	90	1555	14,4 ± 0,9
<i>Points tests</i>						
T1	B11	Attrition 30 min	4,13	135	1630	13,9 ± 0,6
T2	B11	Attrition 30 min	4,13	135	1540	14,4 ± 0,5
T3	B11	Attrition 30 min	4,13	45	1630	14,4 ± 0,5

Tableau 2-1 : conditions d'élaboration et rigidité diélectrique à température ambiante des matériaux étudiés

Les valeurs de résidu (écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée d'après le modèle, Figure 2-1) permettent de valider le modèle. En effet, ces dernières sont relativement faibles comparées aux valeurs d'écart-types.

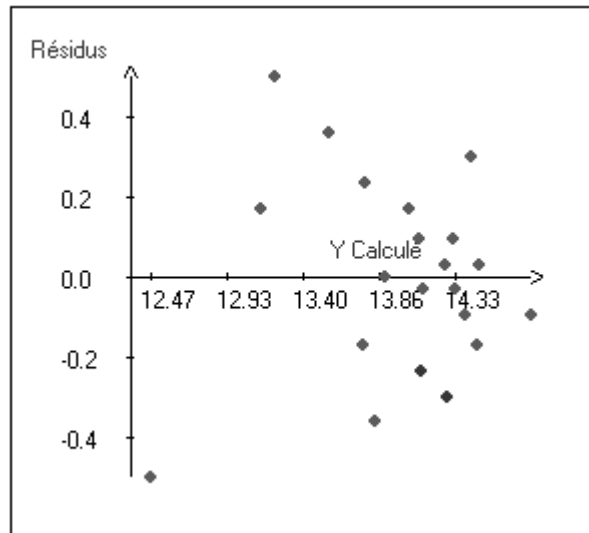


Figure 2-1 : valeurs des résidus

Les résidus associés aux points tests réalisés aux bornes du domaine sont présentés dans le Tableau 2-2

Matériau	E_c mesuré (kV/mm)	Ecart-type (kV/mm)	E_c calculé (kV/mm)	Résidu (kV/mm)
T1	13,9	0,6	12,3	0,4
T2	14,4	0,5	15,1	-0,7
T3	14,4	0,5	15,5	-1,1

Tableau 2-2 : résidus associés aux points tests

Les résidus sont plus élevés qu'à l'intérieur du domaine. Il faut donc considérer les résultats donnés par le modèle au delà des limites du domaine avec prudence. Cependant, la tendance de l'évolution de la rigidité est respectée.

La modélisation du second degré de l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction des paramètres d'élaboration a permis de tracer les surfaces de réponses présentées sur la Figure 2-2. Il s'agit de l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction des conditions de frittage (température et temps de palier) pour différents taux d'ajouts et à temps d'attrition constants (verticalement) et à temps d'attrition croissant pour un taux d'ajouts constant (horizontalement).

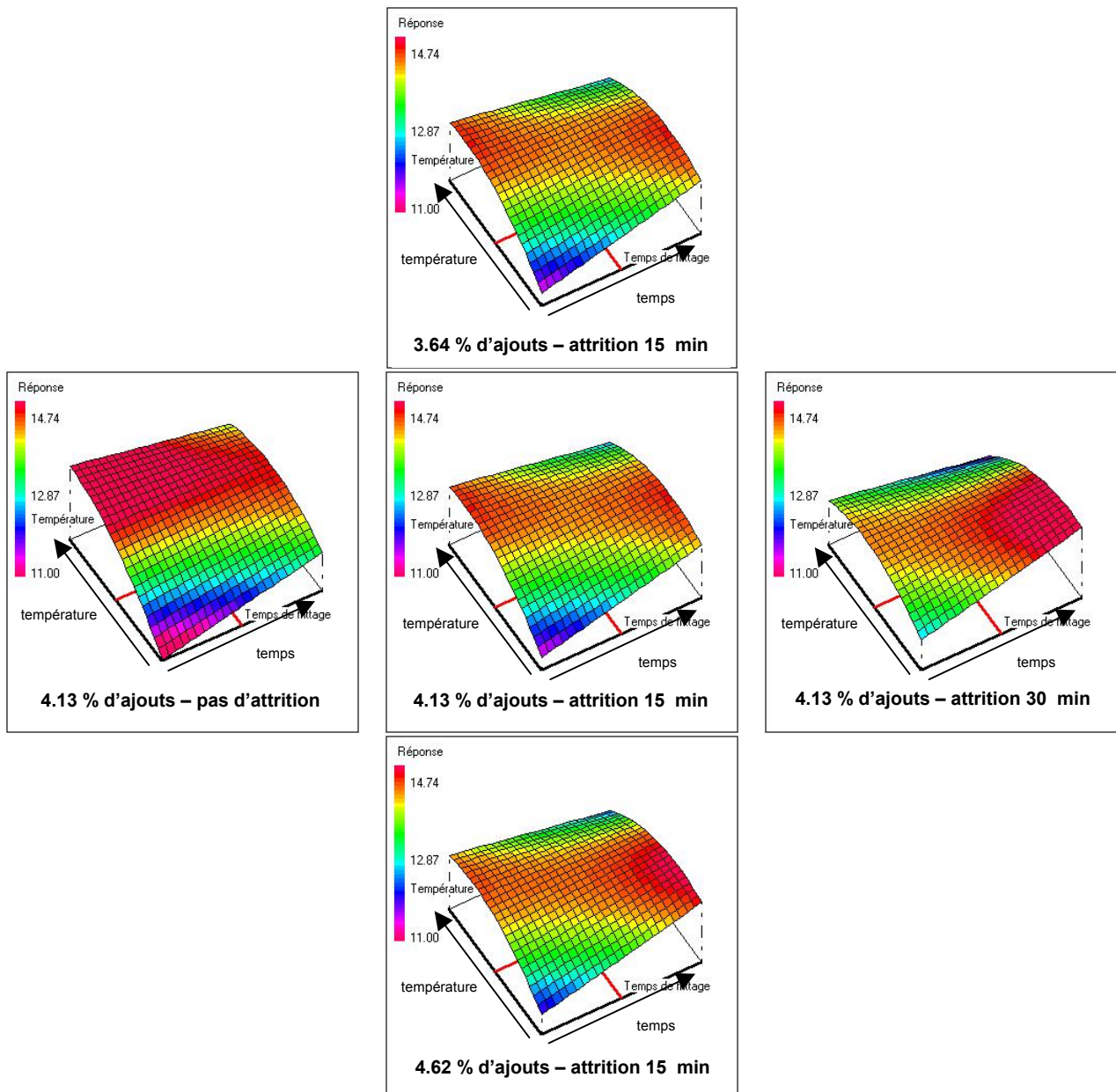


Figure 2-2 : évolution de la rigidité diélectrique à température ambiante avec les conditions d'élaboration

L'analyse des surfaces de réponses permet de constater l'existence d'un plateau de hautes valeurs de rigidité diélectrique qui s'étend sur un large domaine des conditions d'élaboration. Les deux zones de faibles valeurs de E_c correspondent à des conditions où l'on peut rencontrer des problèmes de frittage. Dans la zone basses températures – temps courts, le frittage n'est pas abouti alors que dans la zone hautes températures – temps longs, il y a un risque de surfrittage. Ce plateau est peu sensible au taux d'ajouts alors que le temps d'attrition semble avoir plus d'influence : dans le cas d'une poudre non-attribée, les valeurs de rigidité les plus élevées sont obtenues pour des temps courts et des températures élevées de frittage alors que dans le cas d'une poudre attritée 30 minutes, c'est pour des temps longs et des températures faibles de palier que les matériaux résistent le mieux au claquage. Cette analyse permet donc, du point de vue de l'application, de montrer que les paramètres du cycle de frittage sont ceux qui ont le plus

d'influence sur la rigidité diélectrique et que des fluctuations légères des teneurs en ajouts ou des conditions de broyage / homogénéisation de la poudre ont moins d'incidence.

Au delà de cette première analyse, une compréhension plus fine du rôle de la microstructure sur la rigidité diélectrique apparaît nécessaire, de façon à donner des pistes sur les conditions d'élaboration pour permettre d'accroître encore les performances des matériaux en terme de tenue au claquage diélectrique. Cette compréhension passe nécessairement par un raisonnement en deux étapes : l'étude des relations entre les paramètres d'élaboration et la microstructure dans un premier temps, puis entre la microstructure et la rigidité diélectrique.

Après avoir présenté les méthodes expérimentales : le procédé d'élaboration des matériaux et les techniques de caractérisation mises en œuvre, nous étudierons les relations entre les paramètres d'élaboration et la microstructure des matériaux, tant du point de vue du comportement de la phase intergranulaire et de la formation des phases secondaires durant le cycle de température que de l'évolution de la densification des matériaux durant le cycle thermique. Puis dans la dernière partie de ce chapitre, nous tenterons de mettre en évidence le rôle des différents éléments de la microstructure sur la capacité des matériaux à résister au claquage diélectrique à température ambiante mais aussi à plus haute température.

II. METHODES EXPERIMENTALES : ELABORATION ET CARACTERISATIONS

Le caractère confidentiel apporté par les relations contractuelles avec l'industriel appliquant ce procédé ne nous permet pas d'en donner les détails. Durant tout ce travail, les poudres n'ont différé que par les teneurs en ajouts minéraux et le temps de broyage par attrition, mais pas par les conditions d'élaboration des barbotines (pH, liants, dispersants,...) qui ne seront pas considérés comme des paramètres d'étude dans ce travail. Nous présenterons néanmoins le procédé général d'élaboration des matériaux ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser leur microstructure et leur rigidité diélectrique.

II.1. Procédé d'élaboration des matériaux

L'élaboration des matériaux céramiques comprend la préparation de la poudre, la mise en forme des échantillons par pressage uniaxial et l'étape finale de densification par frittage en phase liquide. Le processus de fabrication de nos échantillons est décrit par la Figure 2-3.

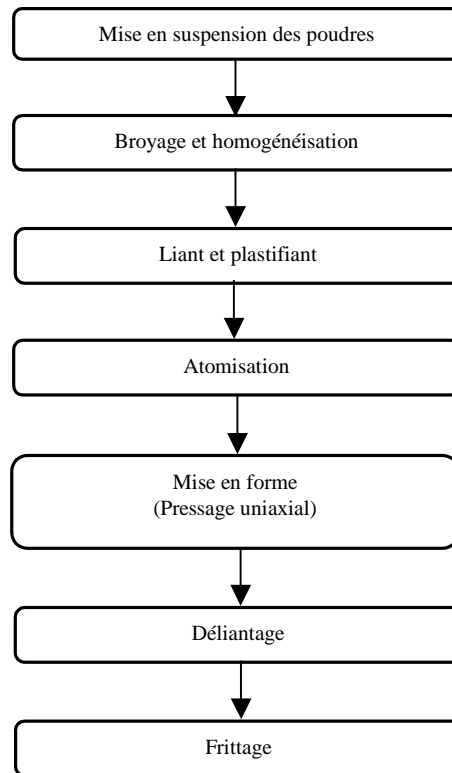


Figure 2-3 : procédé d'élaboration des échantillons

II.1.1. Préparation des poudres

La poudre d'alumine utilisée dans ce travail présente comme on peut le voir sur la Figure 2-4 une morphologie de type « plaquettes ». Les différentes répartitions granulométriques obtenues par attrition ou par broyage par le fournisseur sont présentées dans le §III.2.2.b.

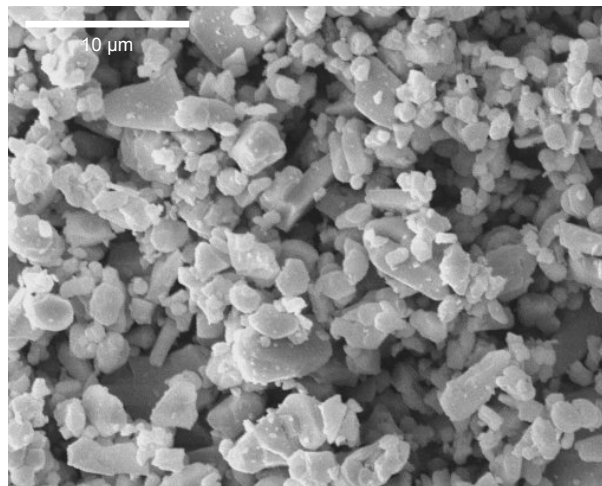


Figure 2-4 : morphologie en plaquettes de la poudre d'alumine

La granulométrie des ajouts minéraux est de l'ordre du micron.

Les compositions étudiées sont celles du plan d'expériences présenté dans le Tableau 2-1 (B1 à B11). De façon à étudier notamment la réactivité du système au cours de la montée en

température, un mélange (B12) a été élaboré avec un taux d'ajouts nettement supérieur. Le taux d'ajouts d'oxydes varie entre 3,14 et 7,89 %. Ces valeurs sont calculées à partir des ajouts minéraux hydratés et carbonatés initiaux et correspondent donc aux ajouts en pourcentage d'oxydes dans le mélange avec l'alumine. Il est également important de préciser que la proportion entre les trois oxydes est maintenue constante pour l'ensemble des poudres ($\text{SiO}_2 = 52,9\%$; $\text{CaO} = 25,8\%$; $\text{MgO} = 21,3\%$). Ces différentes compositions sont présentées dans le Tableau 2-3

Poudre	% massique			
	Ajouts en oxydes	SiO_2	CaO	MgO
B3,	3,14	1,66	0,81	0,66
B5, B7, B10	3,64	1,93	0,94	0,77
B1, B9, B11	4,13	2,19	1,07	0,88
B4, B6, B8	4,62	2,45	1,19	0,98
B2	5,10	2,70	1,32	1,08
B12	7,89	4,18	2,03	1,67

Tableau 2-3 : composition des poudres

II.1.1.a. Mise en suspension des poudres

La préparation de la barbotine consiste en une mise en suspension en milieu aqueux des poudres d'alumine et d'ajouts minéraux. Il se crée à la surface des cristallites un potentiel électrostatique qui est à l'origine de forces répulsives entre les différentes particules. Le pH est ajusté à la potasse ($\text{pH} = 9,8$). Le dispersant, qui s'adsorbe à la surface des poudres, assure une bonne stabilité à la suspension et une défloculation maximale.

II.1.1.b. Broyage par attrition

Certaines barbotines (suivant le plan d'expériences) ont subi une attrition. La barbotine est placée dans l'attriteur avec un volume équivalent de billes de zircone stabilisée au cérium. L'ensemble est ensuite mis en rotation à l'aide d'un bras à une vitesse de 1800 tr/mn pendant un temps déterminé par le plan d'expériences.

II.1.1.c. Broyage et homogénéisation

La barbotine est mélangée dans une jarre en alumine avec un volume équivalent de billes d'alumine. Le récipient est placé dans un mélangeur à rouleaux pour une durée de 16 heures environ. L'action mécanique des billes sur les particules dispersées permet d'améliorer l'homogénéité de la suspension et d'éliminer les gros agglomérats. En fin de cycle, il est nécessaire de rajouter du dispersant car de nouvelles surfaces libres sont apparues.

II.1.1.d. Ajouts de liant et plastifiant

L'ajout de liant et de plastifiant a lieu après l'agitation de la barbotine au mélangeur à rouleaux. Le liant assure la formation d'agglomérats sphériques au cours du séchage par

atomisation afin de faciliter le compactage de la poudre lors de l'étape de mise en forme. Le plastifiant contribue à une meilleure déformation des agglomérats au cours du pressage. La densité à vert (avant déliantage) est augmentée et le frittage de la céramique plus homogène en volume. Le couple liant / plastifiant utilisé au cours de ce travail est le couple alcool polyvinylique (PVA) / polyéthylène glycol (PEG 400).

II.1.1.e. Séchage de la poudre par atomisation

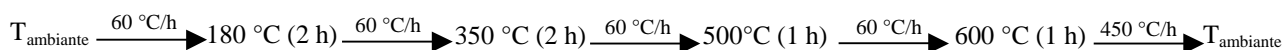
L'atomiseur utilisé est un « mini spray dryer Büchi 190 ». Il permet de sécher les suspensions aqueuses par pulvérisation de gouttelettes dans un jet d'air chaud (température proche de 200°C). Un tel appareil produit des agglomérats sphériques relativement fins, de 5 à 10 μm , car le temps de parcours d'une gouttelette est conditionné par la faible hauteur de la colonne de séchage (50 cm).

II.1.2. Mise en forme par pressage uniaxial

La mise en forme des échantillons est effectuée par pressage uniaxial avec une pression de 30 MPa. Les échantillons sont des pastilles d'épaisseur voisine de 3 mm et de diamètre voisin de 20 mm.

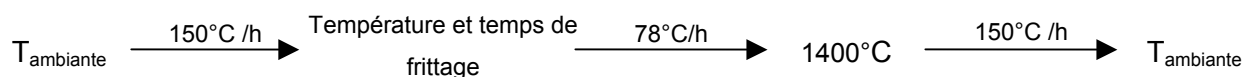
II.1.3. Déliantage

L'étape de déliantage permet l'élimination des composés organiques. Le cycle de température appliqué est le suivant :



II.1.4. Frittage en phase liquide

Les comprimés, une fois déliantés, sont frittés sous air. Le cycle thermique appliqué est le suivant (les température et temps de palier sont tirés du plan d'expériences) :



Le frittage est un cycle thermique qui permet de densifier le matériau par élimination de la porosité. Les ajouts de frittage permettent d'activer les mécanismes du frittage en phase liquide. A la fin du frittage, les matériaux sont presque totalement densifiés (il ne reste que quelques pourcents de porosité résiduelle). Ils sont composés de grains d'alumine et d'une phase secondaire partiellement cristallisée issue de la solidification de la phase liquide dont la composition varie en fonction de la composition de la poudre initiale et des conditions de frittage.

II.2. Etude de la densification par dilatométrie

Cette technique est basée sur le suivi de la longueur d'un échantillon cylindrique tout au long d'un cycle thermique. L'étude du retrait géométrique permet d'accéder aux différents stades du frittage et de déterminer le cycle de cuisson des matériaux étudiés. Le dispositif expérimental est composé d'un dilatomètre SETARAM 92-16.18 équipé d'un thermocouple B (gamme de température : 300°C – 1800°C).

Le cycle de température (sous air reconstitué) utilisé dans ce travail est le suivant :



II.3. Caractérisations microstructurales

II.3.1. Mesure de la masse volumique par poussée d'Archimède

La mesure de la masse volumique des échantillons frittés est obtenue par poussée d'Archimède en milieu aqueux. Cette méthode permet en outre de détecter la présence ou non de porosité ouverte (porosité interconnectée qui débouche à la surface de l'échantillon).

Les échantillons sont tout d'abord pesés à l'air (mesure de m_{air}), puis dans l'eau (mesure de m_{eau}). La masse volumique ρ est déduite des deux mesures de masses :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \cdot \rho_0 \quad (\text{g.cm}^{-3}) \quad \text{Équation 2-2}$$

avec ρ_0 la densité de l'eau à la température de l'essai. La présence de porosité ouverte est détectée lorsque la pesée de l'échantillon dans l'eau ne conduit pas à une valeur de masse m_{eau} stable ; la masse de l'échantillon croît en raison de l'eau absorbée au sein du réseau de pores qui débouchent à la surface.

II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage : taille moyenne de grains et taux de porosité

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 sur surfaces polies (taille de grains) et faciès de rupture (taux de porosité). La tension d'accélération est de 15 kV. Les échantillons sont recouverts d'une pellicule d'or.

- Taille de grains

Afin de révéler les joints de grains, les échantillons polis subissent une attaque thermique dont les paramètres sont les suivants : montée 10°C/min jusqu'à 1460°C pendant 20 minutes suivie d'une descente à 15°C/min jusqu'à la température ambiante. Ce traitement thermique ne

modifie pas la microstructure des matériaux frittés. La taille moyenne des grains est mesurée par la méthode des intercepts (sur au moins 500 grains).

- Taux de porosité

Afin de s'affranchir du problème d'arrachement de grains, fréquent lors du polissage de la surface de céramiques poreuses, le taux de porosité a été mesuré sur des faciès de rupture et non sur des surfaces polies. Les images réalisées en mode électrons rétrodiffusés (de manière à minimiser le contraste dû au relief) sont d'abord retouchées à la main puis traitées grâce à un logiciel d'analyse d'images.

La fiabilité de cette méthode dépend fortement de la taille des pores. En effet, lorsque cette dernière est trop faible, les pores concernés par la rupture de l'échantillon laissent des « trous » à la surface trop peu profonds pour être détectés par MEB. Il est fort probable que le taux de porosité soit alors sous-estimé. Cette remarque s'applique en particulier aux matériaux insuffisamment frittés dont les pores n'ont ni grossi ni coalescé. Il apparaît donc nécessaire, afin d'évaluer la densification du matériau, de coupler le taux de porosité à la masse volumique, même si la densité théorique n'est qu'approchée dans ce système.

II.3.3. Caractérisation des phases secondaires par diffraction des rayons X et Microscopie Electronique en Transmission

II.3.3.a. Diffraction des rayons X

La composition de la phase secondaire est déduite de l'analyse des diffractogrammes de rayons X ; ces derniers permettent de déterminer les fractions volumiques des phases cristallisées. Une méthode développée en annexe permet d'estimer, en considérant la composition initiale du matériau, la fraction volumique de la phase vitreuse et de corriger celles relatives aux phases cristallisées.

Le dispositif est constitué d'un goniomètre $\theta / 2\theta$, d'une source de rayonnement X composée d'une anticathode de Cobalt dont la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ est égale à 1,78897 Å. Les rayons X diffractés par l'échantillon sont recueillis par un détecteur linéaire.

II.3.3.b. Microscopie Electronique en Transmission

Les lames minces pour l'observation en microscopie électronique en transmission sont préparées à partir des échantillons massifs par :

- carottage d'un cylindre de 3 mm de diamètre
- découpage en fines lames (maximum 150 μm) de la carotte
- meulage concave de chaque face jusqu'à une épaisseur de 30 μm au centre, suivi d'un polissage de la zone meulée

- finition par perçage de la lame par bombardement ionique (Argon) sous une incidence inférieure à 20°
- dépôt de carbone par pulvérisation sous vide secondaire

L'observation des lames a été effectuée à l'aide d'un MET Philips 200 kV équipé d'une analyse élémentaire (EDX).

II.4. Mesure de la rigidité diélectrique

La résistance au claquage en volume est caractérisée par la rigidité diélectrique. « La rigidité diélectrique d'un matériau est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans que se produise une dégradation irréversible nommée claquage ou perforation diélectrique rendant impossible une nouvelle application de la tension » [2].

Le dispositif expérimental est composé d'un générateur délivrant une tension alternative de fréquence industrielle 50 Hz. L'échantillon est placé entre les deux électrodes du générateur qui sont immergées dans un milieu dont la résistance au claquage diélectrique est supérieure à celle de l'échantillon testé. La rigidité diélectrique E_c^{ep} (en kV/mm) est le rapport de la tension disruptive V_c du générateur (en kV) avec l'épaisseur ep de l'échantillon (en mm) :

$$E_c^{ep} = \frac{V_c}{ep} \quad (\text{kV/mm}) \quad \text{Équation 2-3}$$

La rigidité diélectrique varie avec l'épaisseur de l'échantillon. Il est donc nécessaire d'apporter la correction suivante à la valeur de la rigidité diélectrique E_c^{ep} pour qu'elle reflète la résistance au claquage d'un échantillon de 3 mm d'épaisseur et que les rigidités diélectriques soient comparables entre elles [3] :

$$E_c = E_c^{ep} \cdot \sqrt{\frac{ep}{3}} \quad (\text{kV/mm}) \quad \text{Équation 2-4}$$

La caractérisation des rigidités diélectriques depuis la température ambiante et jusqu'à 500°C nécessite l'utilisation de deux milieux environnants isolants distincts : une huile minérale pour transformateur à la température ambiante, et du gaz SF₆ pour les essais en température. Les valeurs moyennes ainsi que les écarts-types sont déterminés à partir d'un lot minimum de 15 valeurs expérimentales.

II.4.1. A température ambiante

L'échantillon est positionné entre deux électrodes cylindriques à extrémité sphérique. Celles-ci sont plongées dans un bain d'huile diélectrique (agitée grâce à un agitateur magnétique) et reliées au générateur de tension.

Entre deux campagnes d'essais, l'huile est filtrée puis conditionnée dans une enceinte sous vide primaire. Avant chaque test, sa tension de claquage doit être supérieure à 55 kV (écartement

inter - électrodes de 2,5 mm). Les caractérisations ne sont effectuées que si les performances de l'huile diélectrique sont correctes.

Un protocole, décrit sur la Figure 2-5, a été établi afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures.

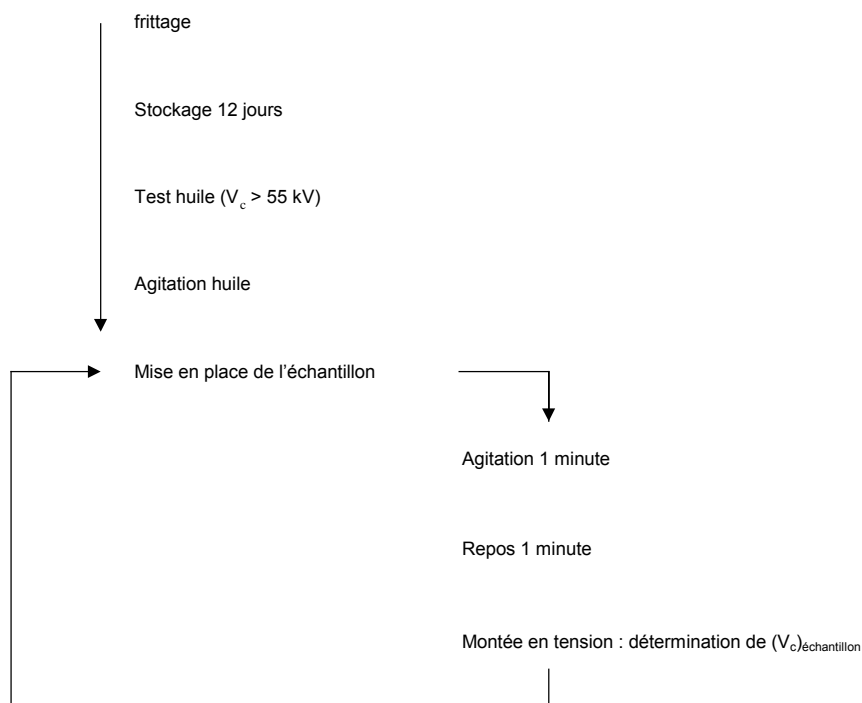


Figure 2-5 : protocole expérimental de mesure de claquage

Le protocole expérimental est constitué, outre le positionnement de l'échantillon, d'un palier d'une minute d'agitation de l'huile (au moyen de l'agitateur magnétique), d'un palier d'une minute de repos, et de la montée de la tension à 1 kV/s jusqu'à la tension disruptive de claquage V_c . Cette opération est réalisée 3 fois sur chaque échantillon en espaçant les zones de claquage de quelques millimètres.

II.4.2. A plus haute température

Le dispositif est composé d'un tube en quartz hermétique dans lequel l'échantillon est placé entre deux électrodes de type plan – pointe. Ce dispositif est relié à une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire. Un four cylindrique permet de chauffer cet ensemble. Avant chaque essai de claquage, l'enceinte est remplie d'un gaz isolant SF₆ à la pression atmosphérique. Les contraintes expérimentales liées à la taille du cylindre en quartz, à la nature du milieu diélectrique environnant, et au risque de contournement de l'arc électrique (dans le gaz SF₆ ou à l'interface échantillon – gaz) nécessitent une géométrie d'échantillon (Figure 2-6) ainsi que des conditions opératoires particulières. Les échantillons de claquage à chaud sont des pastilles creusées en leur centre avec une épaisseur de la partie utile suffisamment fine (< 600 μm) pour

limiter le risque de contournement et maintenir la tension de claquage bien inférieure à celle du gaz.

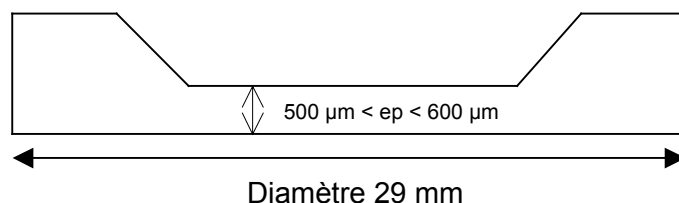


Figure 2-6 : géométrie d'une pastille de claquage à chaud

Avant chaque essai de claquage, le protocole expérimental consiste en la mise en place de l'échantillon entre les électrodes, de la fermeture hermétique de l'enceinte en quartz, puis un recuit de 60 minutes à 350°C sous vide primaire destiné à l'élimination de la couche de contamination de la surface de l'échantillon. La température du four est ensuite fixée à la température désirée. L'essai de claquage consiste à remplir le dispositif par le gaz SF_6 , puis à appliquer une tension croissante jusqu'au claquage diélectrique. Après refroidissement, chaque pastille fait l'objet de tests de ressuage de surface pour vérifier que le claquage a bien eu lieu en volume (mise en évidence d'un cratère de surface).

III. RELATIONS ENTRE LES PARAMETRES D'ELABORATION ET LA MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX

Nous avons vu dans l'introduction que la rigidité diélectrique des matériaux dépend des paramètres d'élaboration. Cette relation peut, comme nous l'avons mentionné, se décomposer en deux étapes : relations élaboration-microstructure et relations microstructure-propriétés. Cette analyse fine doit conduire à des préconisations sur la microstructure et donc sur les conditions d'élaboration pour accroître cette rigidité. Cette partie a donc pour but de mettre en évidence les relations entre différents paramètres d'élaboration et la microstructure des matériaux (phase secondaire formée, taux de porosité, taille de grains). Les paramètres d'élaboration étudiés sont les conditions de frittage (température et temps de frittage), la composition en ajouts minéraux et la granulométrie de la poudre d'alumine utilisée.

III.1. Réactivité du système choisi au cours du frittage et formation de la phase intergranulaire

Dans le système choisi dans cette étude, le frittage a lieu en phase solide et liquide du fait de la fusion des ajouts libérant la silice, la chaux et la magnésie. Les études antérieures [4] nous ont montré que la rigidité diélectrique est sensible à la porosité, la taille de grains et la composition du joint de grains. Ces paramètres sont évidemment dépendants de la réactivité du système. En effet, lors du cycle thermique, les différents oxydes présents entre les grains vont réagir entre eux pour former différentes phases soit durant la montée en température, soit à partir du liquide lors de la

descente en température. Nous avons donc choisi de rassembler, dans un premier temps, les résultats permettant de comprendre les réactions qui se déroulent au cours du cycle thermique car nous pensons que la description de la phénoménologie de l'évolution du système en température permet de comprendre les évolutions de densification (étude dilatométrique) et microstructurales (porosité et taille de grains des produits frittés) qui seront présentées ensuite.

Dans ce qui suit, la caractérisation de cette phase secondaire a été réalisée, à l'échelle du matériau, par diffraction des rayons X et, localement, par microscopie électronique en transmission.

III.1.1. Diffraction des rayons X

Comme on peut le voir sur la Figure 2-7 qui présente le diffractogramme type d'un des matériaux élaborés, on note la présence, outre de l'alumine (Al_2O_3), du spinelle MgAl_2O_4 ainsi que de l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

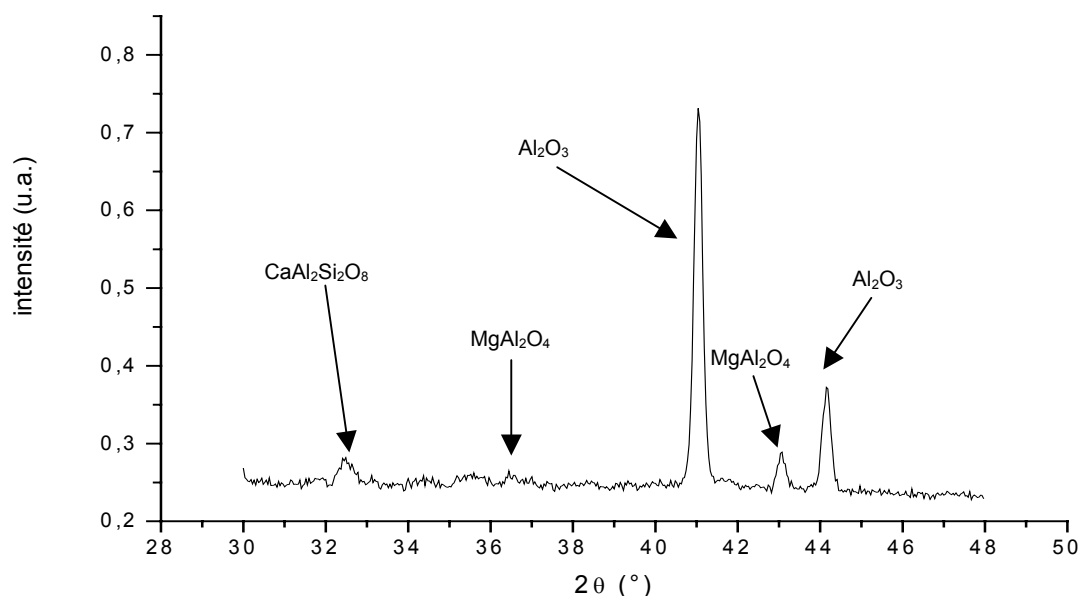


Figure 2-7 : diffractogramme du matériau 26 (7,89 % d'ajouts – attrition 15 mn – 1585°C – 90 mn)

Ce diagramme montre donc que les ajouts MgO , SiO_2 et CaO participent à la formation des phases cristallisées citées ; il est évident que dans ce système ils peuvent aussi participer à la formation d'une phase vitreuse aux joints de grains que nous tenterons d'approcher, en terme de quantité et de composition au paragraphe suivant (cf. III.1.2).

La phase secondaire d'une sélection de matériaux a été caractérisée. La fraction massique des différentes phases cristallisées a été déterminée par diffraction des rayons X. La fraction massique de la phase vitreuse ne pouvant être déterminée, un coefficient relatif à la quantité de verre a été calculé pour les différents matériaux. La méthode de calcul qui conduit ainsi à caractériser la composition de la phase secondaire est décrite en annexe. Les fractions massiques

des différentes phases cristallisées ainsi que le coefficient relatif à la quantité de verre sont rassemblés dans le Tableau 2-4.

Ref.	Broyage	% massique d'ajouts	Conditions de frittage		Fraction massique (%) ($\pm 10\%$)			Coef. verre
			Temps de palier (min)	Température de frittage ($^{\circ}\text{C}$)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	MgAl_2O_4	Al_2O_3	
1	Attrition 15 min	4,13	90	1585	0	2,4	97,6	6,4
2	Attrition 15 min	5,10	90	1585	0	3,0	97	8,0
3	Attrition 15 min	3,14	90	1585	0	1,7	98,3	4,8
4	Attrition 15 min	4,62	135	1585	0	2,1	97,9	8,0
8	Attrition 15 min	4,62	105	1630	0	2,8	97,2	7,1
11	Attrition 15 min	4,13	120	1540	4,6	3,1	92,3	0,5
12	Attrition 15 min	3,64	105	1630	0	1,7	98,3	6,0
13	Attrition 15 min	4,13	60	1630	0	3,0	97	5,8
17	Pas d'attrition	4,13	120	1570	0	2,7	97,3	6,1
18	Pas d'attrition	4,13	90	1615	0	2,2	97,8	6,6
19	Attrition 30 min	3,64	105	1600	0	1,8	98,2	5,9
20	Attrition 30 min	4,13	60	1600	2,3	2,1	95,6	4,3
21	Attrition 30 min	4,13	90	1555	3,9	3,2	92,9	1,2
Matériaux hors plan d'expériences								
22	Pas d'attrition	4,13	90	1540	4,1	2,9	93	1,3
23	Pas d'attrition	4,13	90	1585	0	2,8	97,2	6,0
24	Pas d'attrition	4,13	90	1630	0	3,5	96,5	5,2
25	Attrition 15 min	7,89	90	1540	6,4	4,7	88,9	5,9
26	Attrition 15 min	7,89	90	1585	6,4	4,7	88,9	5,9
29	Broyage fournisseur	4,13	90	1585	0	2,3	97,7	6,5

Tableau 2-4 : fractions massiques de phases cristallisées et coefficient relatif à la quantité de verre pour une sélection de matériaux

L'analyse du tableau ci-dessus permet de constater tout d'abord que la phase spinelle est présente dans l'ensemble des matériaux caractérisés, ce qui n'est pas le cas de l'anorthite. En effet, la présence de cette dernière n'a été détectée que dans le cas de certains matériaux (11, 20, 21, 22, 25, 26). Le coefficient relatif à la quantité de verre varie de manière importante selon les matériaux (de 0,5 à 8), ainsi les matériaux 11, 21 et 22 présentent un coefficient très faible ($< 1,5$), ce qui signifie qu'ils ne contiennent qu'une très faible quantité de phase non cristallisée alors que les matériaux 1, 2, 4, 8, 12, 17, 18, 23 et 29 sont ceux qui en contiennent le plus (≥ 6).

Les fractions massiques ainsi mesurées donnent la proportion de chaque phase cristallisée par rapport à l'ensemble des phases cristallisées présentes dans le matériau. Il est donc difficile de comparer les fractions massiques entre les différents matériaux car ils ne contiennent pas la même

teneur en ajouts. Afin de pouvoir comparer les phases intergranulaires des différents matériaux nous avons calculé le taux de cristallisation de chacune des deux phases secondaires (anorthite et spinelle). Dans un premier temps, il nous faut calculer la fraction massique des phases anorthite, spinelle et alumine dans le cas hypothétique où tous les ajouts conduisaient à des phases cristallisées. Si l'on considère que la totalité de MgO participe à la cristallisation de la phase spinelle (que l'on considère stœchiométrique, ce qui est confirmé par l'analyse élémentaire de grains de spinelle réalisée en MET) et qu'il en est de même pour SiO₂ dans le cas de la formation de l'anorthite (il reste alors une faible quantité de CaO résiduelle), on peut alors calculer, pour chaque composition, la fraction massique théorique de ces différentes phases (Tableau 2-5).

Taux d'ajouts (%)	Fraction massique théorique (%)		
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃
4,13	5,1	3,1	91,8
5,10	6,3	3,8	89,9
3,14	3,8	2,3	93,9
4,62	5,7	3,5	90,8
3,64	4,5	2,7	92,8
7,89	9,7	5,9	84,4

Tableau 2-5 : fractions massiques théoriques des phases secondaires cristallisées dans les matériaux après frittage pour les différentes teneurs en ajouts étudiées

En faisant le rapport entre la fraction massique déterminée à partir des mesures de diffraction des rayons X et la fraction massique théorique présentée ci-dessus, on obtient le taux de phases cristallisées X_{phase} dans la phase intergranulaire qui est indépendant de la teneur en ajouts.

$$X_{phase} = \frac{M_{phase}^{DRX}}{M_{phase}^{théorique}} \cdot 100 \quad \text{Équation 2-5}$$

Le pourcentage global de cristallisation X_{total} de la phase intergranulaire a également été calculé.

$$X_{total} = \frac{M_{anorthite}^{théorique} \cdot X_{anorthite} + M_{spinelle}^{théorique} \cdot X_{spinelle}}{M_{anorthite}^{théorique} + M_{spinelle}^{théorique}} \quad \text{Équation 2-6}$$

Les différents taux de cristallisation sont présentés dans le Tableau 2-6.

Ref.	Broyage	% massique d'ajouts	Conditions de frittage		Phase intergranulaire (%)		
			Temps de palier (min)	Température de frittage (°C)	X _{anorthite}	X _{spinelle}	X _{total}
1	Attrition 15 min	4,13	90	1585	0	77,4	29,3
2	Attrition 15 min	5,10	90	1585	0	78,9	29,7
3	Attrition 15 min	3,14	90	1585	0	73,0	27,5
4	Attrition 15 min	4,62	135	1585	0	60,7	23,1
8	Attrition 15 min	4,62	105	1630	0	80,9	30,8
11	Attrition 15 min	4,13	120	1540	90,7	100,0	94,2
12	Attrition 15 min	3,64	105	1630	0	62,5	23,4
13	Attrition 15 min	4,13	60	1630	0	96,8	36,6
17	Pas d'attrition	4,13	120	1570	0	87,1	32,9
18	Pas d'attrition	4,13	90	1615	0	71,0	26,8
19	Attrition 30 min	3,64	105	1600	0	66,2	24,8
20	Attrition 30 min	4,13	60	1600	45,4	67,7	53,8
21	Attrition 30 min	4,13	90	1555	76,9	100,0	85,6
Matériaux hors plan d'expériences							
22	Pas d'attrition	4,13	90	1540	80,9	93,5	85,7
23	Pas d'attrition	4,13	90	1585	0	90,3	34,1
24	Pas d'attrition	4,13	90	1630	0	100,0	37,8
25	Attrition 15 min	7,89	90	1540	66,1	79,7	71,2
26	Attrition 15 min	7,89	90	1585	66,1	79,7	71,2
29	Broyage fournisseur	4,13	90	1585	0	74,2	28,1

Tableau 2-6 : composition de la phase intergranulaire d'une sélection de matériaux

D'après le tableau ci-dessus, on constate que le MgO participe en quantité importante à la formation de la phase spinelle cristallisée. En effet, le taux de cristallisation de cette phase n'est jamais inférieur à 60 % et atteint même 100 % pour certains matériaux. Le taux de cristallisation de l'anorthite est pour sa part beaucoup plus variable d'un matériau à l'autre, son évolution avec la température de palier est représentée sur la Figure 2-8.

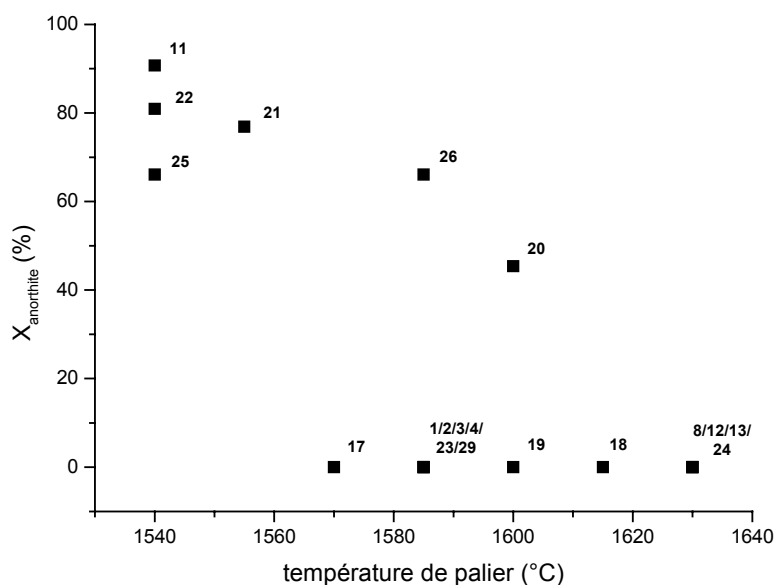


Figure 2-8 : évolution du taux de cristallisation de l'anorthite $X_{\text{anorthite}}$ en fonction de la température de frittage

Mis à part pour les matériaux 20 et 26, la cristallisation de l'anorthite ne semble être liée qu'à la température du palier. En effet, dans le cas des plus faibles températures de frittage (jusqu'à 1555 °C) on observe un taux de cristallisation de l'anorthite élevé (> 60 %). Par contre, dès que l'on dépasse cette température, on ne relève plus la présence de cette phase.

Afin de suivre l'évolution de la formation des différentes phases cristallisées lors du cycle thermique et d'interpréter l'évolution de la composition en phases cristallisées de la phase intergranulaire présentée sur la Figure 2-8, nous avons réalisé sur des comprimés issus de la poudre B12 (7,89 % d'ajouts, attrition 15 min) des montées à différentes températures suivies d'un palier assez court (10 min) puis refroidis rapidement (arrêt du four). Les échantillons ainsi obtenus ont ensuite été étudiés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure 2-9. Les pics observés sur cette figure sont attribués aux phases correspondantes sur la Figure 2-10.

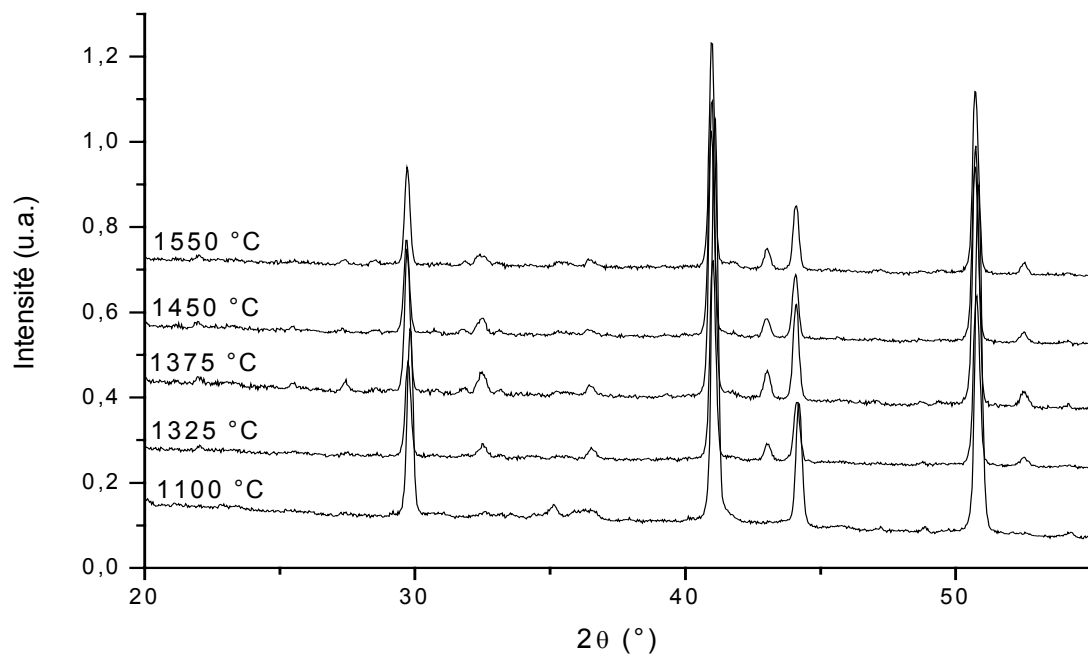


Figure 2-9 : évolution de la cristallisation des phases lors de la montée en température

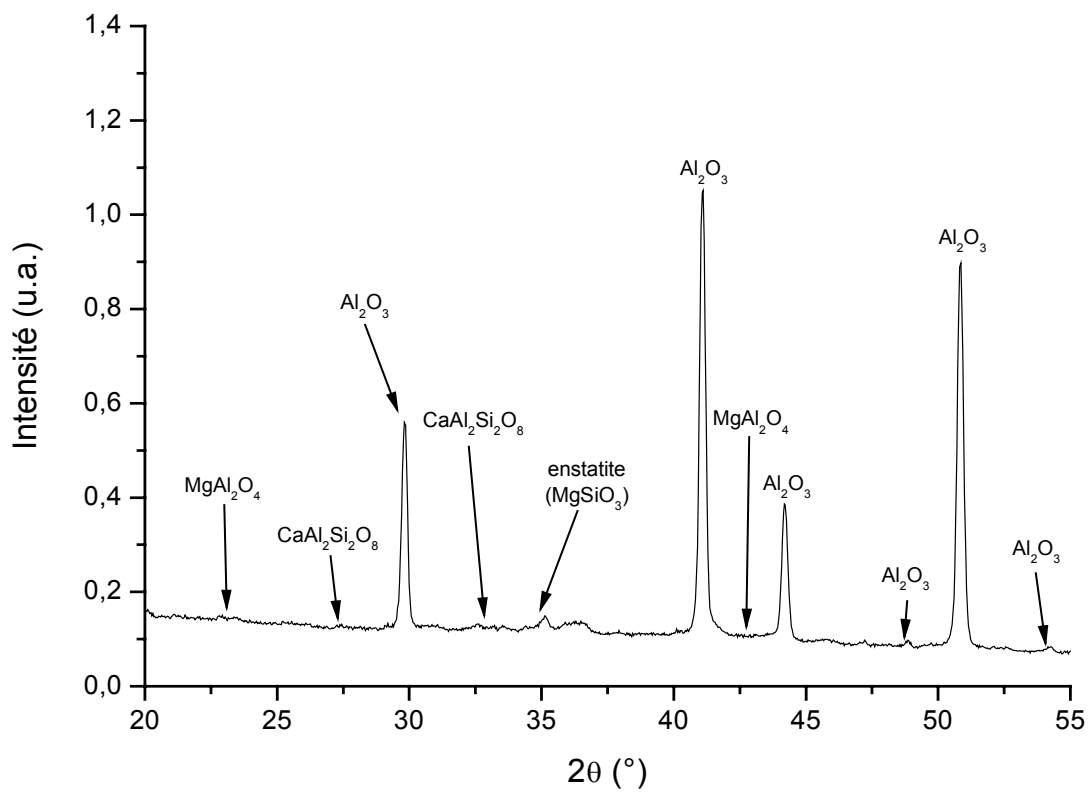


Figure 2-10 : attribution des différents pics de diffraction observés

L'évolution des taux de cristallisation des phases anorthite et spinelle déterminés à partir des diagrammes précédents pendant la montée en température est présentée sur la Figure 2-8.

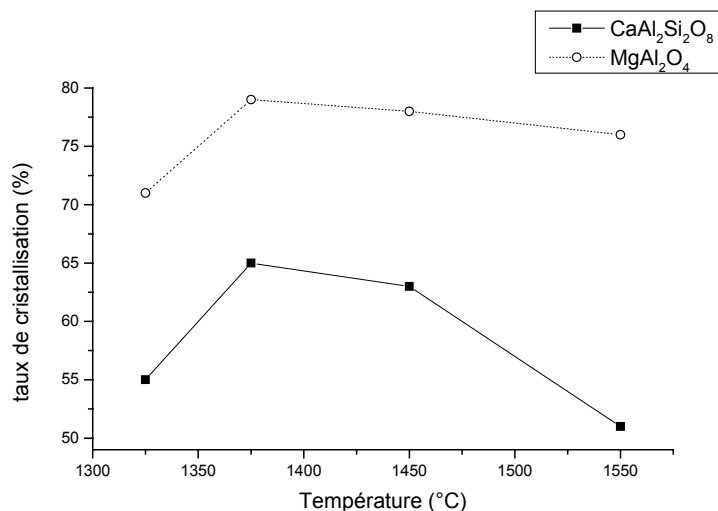


Figure 2-11 : évolution du taux de cristallisation des phases anorthite et spinelle lors de la montée en température

L'analyse de la Figure 2-9 montre que les deux phases (anorthite et spinelle) se forment lors de la montée en température. En effet, à 1100°C les ajouts commencent à réagir pour former de l'enstatite ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$). A partir de 1325°C les ajouts réagissent avec l'alumine, l'enstatite disparaît au profit du spinelle ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) et de l'anorthite ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$). Le taux de cristallisation de ces deux phases (Figure 2-11) continue à augmenter jusqu'à 1375°C, puis se stabilise à 1450°C. A 1550°C, on observe une diminution importante du taux de cristallisation de l'anorthite alors que celui du spinelle reste stable.

III.1.2. Microscopie électronique en transmission

Avant de proposer une explication sur les évolutions que nous venons de mettre en évidence, nous proposons ici d'approfondir la caractérisation de la microstructure de nos matériaux, et en particulier de la composition de la phase intergranulaire : trois matériaux (4, 26 et 29) ont fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique en transmission. Comme nous l'avons vu précédemment, la phase intergranulaire des matériaux 4 et 29 ne contient pas d'anorthite. Elle n'est composée que de cristaux de spinelle et de verre. Par contre la phase intergranulaire du matériau 26 contient, outre le spinelle, une quantité non négligeable d'anorthite.

III.1.2.a. Cas des matériaux sans anorthite (4 et 29)

Dans le matériau 4, la phase intergranulaire se distribue de la manière suivante :

- les grains de spinelle sont souvent associés à une plage vitreuse

- les plages vitreuses sont soit sous forme de point triple entre les grains d'alumine ou alumine et spinelle, soit sous forme de poche plus équiaxe et de dimensions plus importantes

A l'échelle de nos observations, nous n'avons pas vu de film vitreux intergranulaire, mais leur présence est très probable dans ce système [6].

Une micrographie de chacune de ces configurations est présentée sur la Figure 2-12.

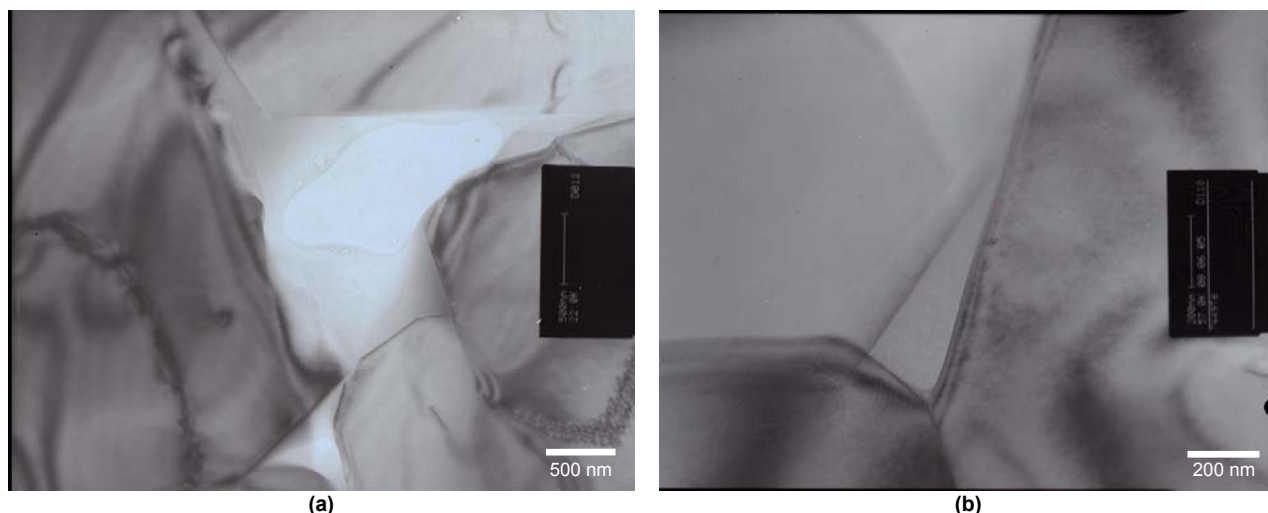


Figure 2-12 : matériau 4 – exemples d'une poche vitreuse (a) et d'un point triple (b)

La composition de ces zones vitreuses a été déterminée en différents points par EDX. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-7. Chaque colonne correspond à l'analyse moyenne d'une poche ou d'un point triple (en général 2-3 mesures par zone). Il est important de préciser que les analyses présentées ci-dessous ont été effectuées dans les zones les plus fines de la lame (au bord des trous) afin de ne pas prendre en compte la matrice alumineuse. De plus, l'épaisseur exacte de la lame à l'endroit de l'analyse n'étant pas connue, les valeurs de pourcentage présentées par la suite sont à considérer à 10 % près.

élément	at % (± 10 %)							
	<i>anorthite</i>	Poche vitreuse			Point triple			
Al	40	38	38	39	41	39	38	35
Si	40	39	39	37	42	44	40	49
Mg	0	4	4	4	4	4	4	4
Ca	20	19	19	20	14	13	18	12

Tableau 2-7 : composition des phases vitreuses situées dans les poches et aux points triples dans le matériau 4

La composition de la phase vitreuse varie selon que celle-ci se situe au niveau d'une poche vitreuse ou d'un point triple. Mais dans les deux cas, la composition déterminée en plusieurs points de la même plage varie peu. Dans tous les cas la teneur en magnésium est faible, ce qui laisse à penser que le magnésium apporté par les ajouts minéraux se retrouve principalement dans la phase spinelle. Dans le cas des poches vitreuses, on retrouve des proportions entre les différents éléments très proches de celles de l'anorthite, et ce dans l'ensemble des régions analysées. De

par la forme de ces poches et leur composition, il semble donc que ces phases vitreuses résultent de la fusion de cristaux d'anorthite formés lors de la montée en température. Par contre les verres présents aux points triples présentent des compositions variables d'une région à l'autre et souvent plus pauvres en calcium que l'anorthite. D'après les références [5,6], le calcium peut migrer au niveau des interfaces alumine – verre pour en abaisser l'énergie, ceci pourrait permettre d'expliquer les variations de composition dans ces points triples.

L'analyse du matériau 29, qui présente une taille moyenne de grains bien plus faible que celle du matériau 4, n'a pas permis de déceler la présence de poches vitreuses de taille importante similaires à celles observées dans le cas du matériau 4. Dans le cas de ce matériau, la phase vitreuse est répartie au niveau des points triples ainsi qu'au niveau des joints de grains (dans ce cas, des films vitreux sont observables). Ce matériau contient un peu moins d'ajouts de frittage (4,13 % pour le 29 contre 4,62 % pour le 4) et une taille moyenne de grains plus faible que le matériau 4, la phase intergranulaire y est donc mieux répartie et ceci explique l'absence de poches vitreuses de dimensions importantes.

La composition de la phase vitreuse au niveau des points triples et des joints de grains est présentée dans le Tableau 2-8.

élément	at % (± 10 %)								
	<i>anorthite</i>	Point triple				Joint de grains			
Al	40	52	54	38	61	21	56	84*	88*
Si	40	30	29	42	24	70	34	13	7,5
Mg	0	3	2	4	4	1	~ 0	4	3
Ca	20	14	16	17	12	8	10	~ 0	2

Tableau 2-8 : composition des phases vitreuses situées aux points triples et aux joints de grains dans le matériau 29

Comme dans le cas du matériau 4, les zones de plus grande dimension (dans ce cas, les points triples) présentent une composition très proches de celle de l'anorthite alors que les zones de plus faible dimension (ici, les joints de grains) présentent un déficit en calcium ($\text{Ca/Si} < 0,5$). Il est important de noter que du fait de la faible épaisseur des joints de grains, les taux importants d'aluminium mesurés sur certains joints (*) proviennent de la matrice et ne sont donc pas représentatifs de la phase vitreuse.

III.1.2.b. Cas du matériau avec anorthite (26)

Le matériau 26 se distingue par une forte cristallisation de l'anorthite. La Figure 2-13 présente l'exemple de points triple complètement cristallisés ((a) un seul cristal, (b) plusieurs cristaux alignés) en anorthite et d'une zone vitreuse (c).

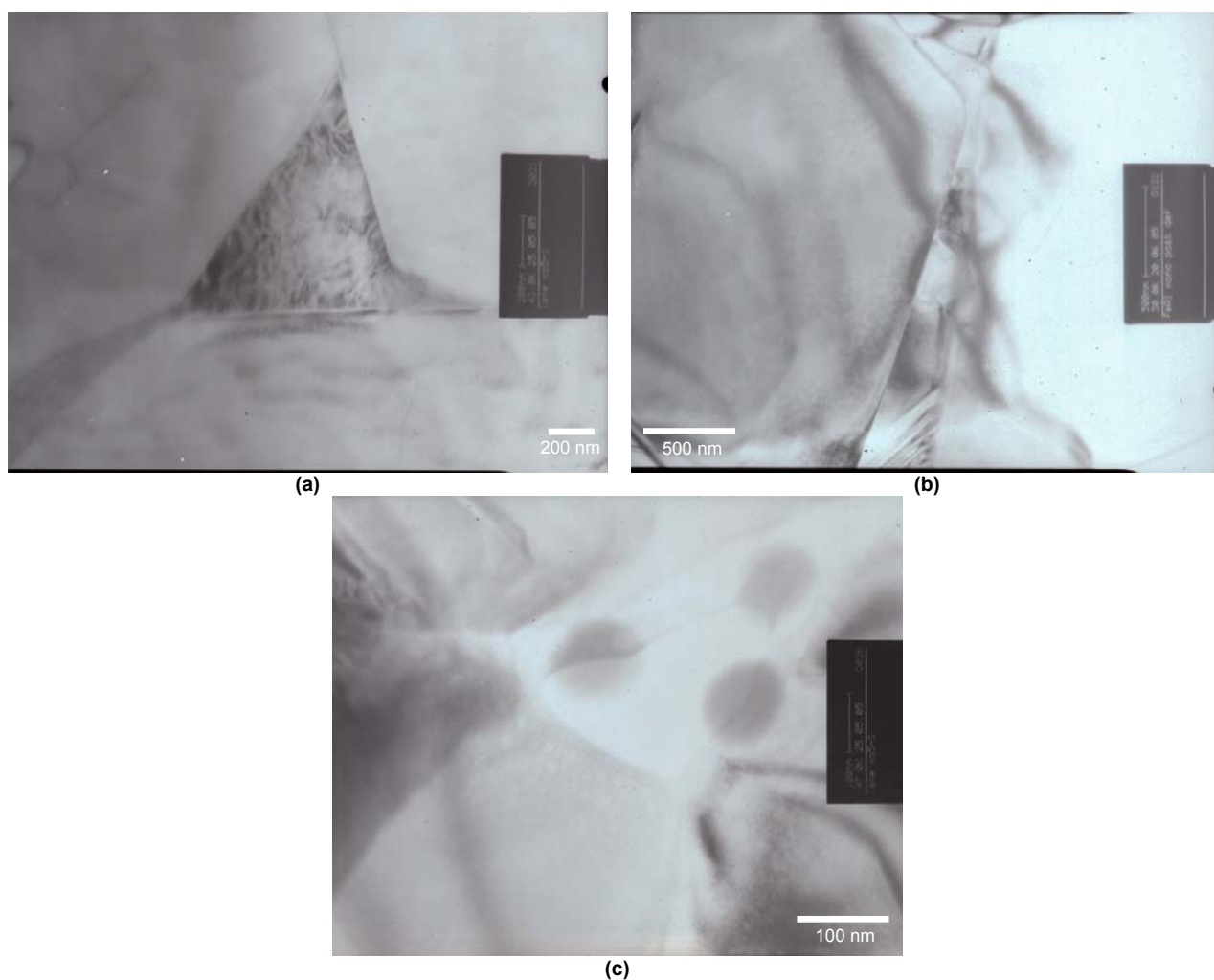


Figure 2-13 : matériau 26 – exemples de points triples cristallisés en anorthite ((a) un seul cristal, (b) plusieurs cristaux alignés) et d'une zone vitreuse (c) (les points d'impact pour l'analyse EDS sont visibles)

Comme on peut le voir sur les Figure 2-13(a) et (b), les cristaux d'anorthite remplissent tout l'espace des points triples. Ceci laisse penser qu'ils proviennent de la cristallisation de la phase liquide présente aux points triples lors du refroidissement. Les points triples se forment grâce à l'apparition du liquide qui permet le réarrangement des grains par écoulement visqueux [10,11]. Une fois le réarrangement terminé les points triples remplis de liquide peuvent, lors du refroidissement, cristalliser ou former une phase vitreuse.

La phase vitreuse a été analysée en différents points de quatre zones distinctes, les résultats sont présentés dans le Tableau 2-9. Ici aussi, la composition varie peu au sein d'une même poche vitreuse.

élément	at % (± 10 %)				
	<i>anorthite</i>	Phase vitreuse			
Al	40	50	40	50	62
Si	40	34	50	35	16
Mg	0	6	1	4	15
Ca	20	10	7	11	7

Tableau 2-9 : composition de la phase vitreuse du matériau 26

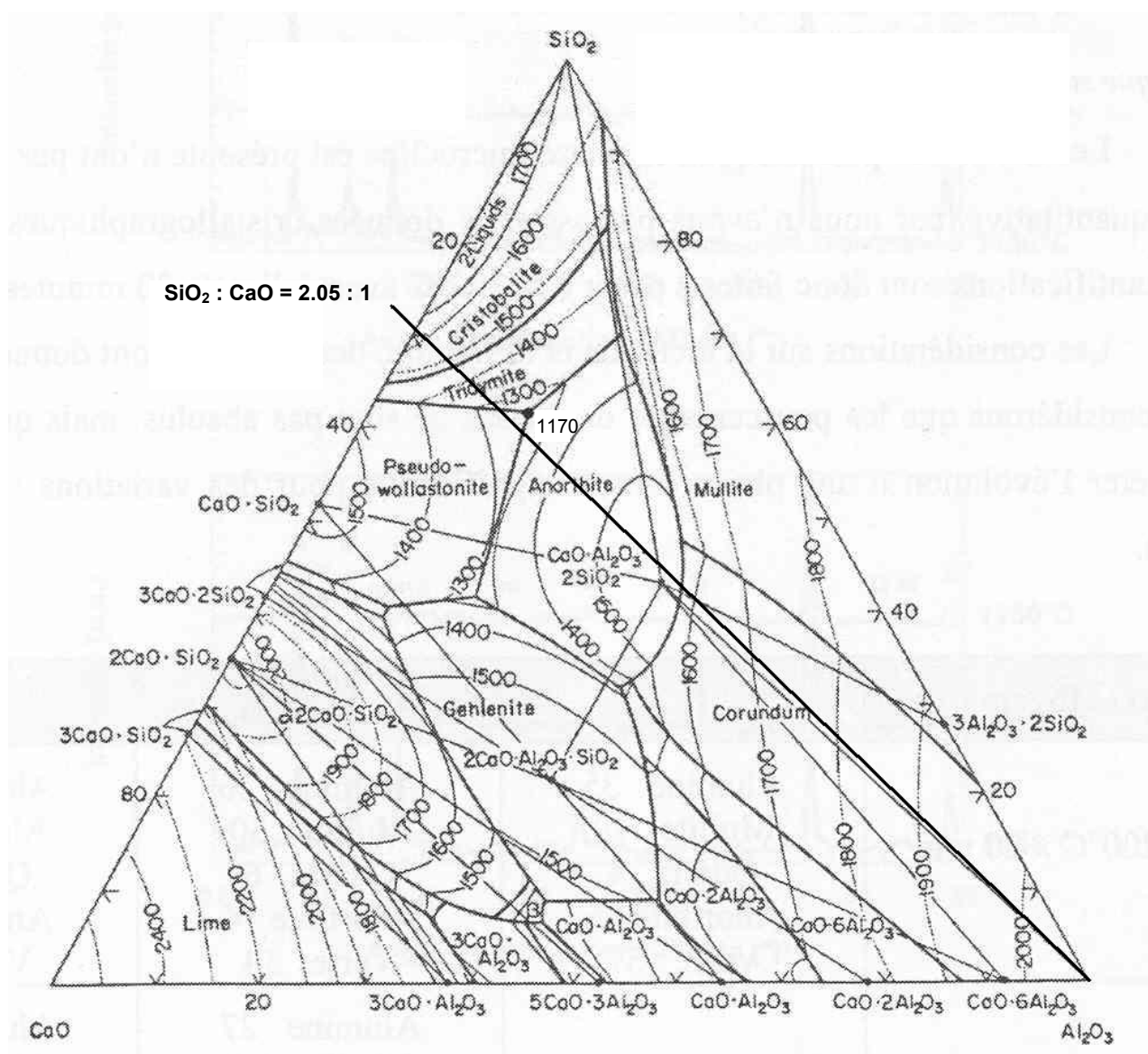
La composition de la phase vitreuse varie de manière importante d'une région à l'autre, mais semble dans la majorité des cas appauvrie en calcium par rapport à la composition de l'anorthite.

III.1.3. Synthèse sur la formation des phases intergranulaires

L'ensemble des analyses précédentes sur l'évolution des phases au cours de la montée en température et après le palier de frittage nous permet d'émettre des hypothèses quant à la phénoménologie du frittage réactif dans ce système.

Au cours de la montée en température, les minéraux ajoutés libèrent les oxydes CaO, MgO et SiO₂ ; se forme dans un premier temps de l'enstatite (MgO.SiO₂, vers 1100°C), qui laisse place ensuite (1325°C) à du spinelle et de l'anorthite dont la quantité passe par un maximum, puis décroît. Le taux de spinelle restant à peu près constant quelles que soient les conditions d'élaboration et le taux de magnésium dans les phases vitreuses analysées étant faible, nous allons considérer en première approximation que le magnésium se retrouve principalement dans la phase spinelle et n'intervient que peu dans l'évolution de la phase liquide (ceci est confirmé par DE AZA [7] qui affirme que le spinelle est peu soluble dans un liquide SiO₂-CaO-Al₂O₃).

Nous nous placerons donc dans le diagramme de phase ternaire du système CaO - SiO₂ - Al₂O₃, présenté sur la Figure 2-14, pour discuter de l'évolution de la phase liquide.

Figure 2-14 : diagramme de phases ternaire du système CaO - SiO₂ - Al₂O₃ [8]

Pour raisonner, nous avons tracé la droite reliant le pôle alumine à un point sur l'arête SiO₂-CaO représentant les proportions entre ces deux oxydes dans le mélange initial. Nous ne connaissons pas la quantité d'alumine dans la phase intergranulaire qui va évoluer avec la température, mais nous pouvons penser que la composition initiale est proche de celle de l'anorthite (ceci est justifié par le rapport initial des ajouts CaO et SiO₂). Au cours de la montée en température la composition de la phase intergranulaire va donc se déplacer le long de la droite tracée vers le pôle alumine. Ainsi, la formation d'anorthite au cours de la montée en température est en accord avec le diagramme. Si l'on se réfère à ce dernier (Figure 2-14), on note qu'au-delà de 1553°C, cette phase est totalement fondue : ceci explique la diminution de son taux de cristallisation observée à 1550°C dans les échantillons frittés (cf p. 73 (Figure 2-11)). A cette température, l'essentiel de la phase secondaire est à l'état liquide et peut donc s'enrichir en alumine par la dissolution des cristaux de petite taille. La composition de la phase intergranulaire

se déplace alors dans le diagramme ternaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ le long du segment cité plus haut. Au fur et à mesure de son enrichissement en alumine le liquide se solidifie par précipitation d'alumine et formation d'une phase vitreuse [6,9]. Ceci explique le fait que la majorité des matériaux frittés au-delà de la température de fusion de l'anorthite (1553°C) ne contiennent pas d'anorthite mais une phase vitreuse importante dont la composition est, d'après les analyses effectuées au MET, proche de celle de l'anorthite. Deux matériaux (20 et 26) échappent cependant à cette « interprétation ». Le matériau 20 se distingue par un temps de palier à 1600°C assez court (60 min) et le matériau 26 par une teneur en ajouts bien supérieure à celle des autres matériaux (7,89 %). Ces deux conditions conduisent à un plus faible enrichissement de la phase intergranulaire en alumine et donc un moindre déplacement dans le diagramme ternaire. On peut penser que la composition reste ainsi dans le domaine de précipitation de l'anorthite à partir du liquide. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse du matériau 26 par microscopie électronique en transmission qui montre que l'anorthite a cristallisé aux points triples à partir du liquide lors du refroidissement.

III.2. Influence des conditions d'élaboration sur la densification et la taille des grains

Comme nous venons de le voir, les conditions d'élaboration jouent un rôle important sur le comportement de la phase intergranulaire et en particulier sur l'évolution du liquide lors du cycle thermique (possible disparition du liquide lors de la montée en température pour les compositions pauvres en ajouts minéraux). Ces évolutions distinctes peuvent être à l'origine de différences notables dans le comportement en densification des différents matériaux ; les mécanismes de densification en phase liquide étant étroitement liés à la présence et au devenir de cette phase.

Une étude dilatométrique a ainsi été menée sur l'ensemble des poudres, ceci afin de mieux comprendre les relations entre les conditions d'élaboration et les paramètres microstructuraux tels que le taux de porosité et la taille moyenne de grains.

III.2.1. Rappels sur les mécanismes de frittage en phase liquide

Lors de la montée en température, la fusion des ajouts minéraux fait apparaître entre les agglomérats d'alumine une phase liquide qui conduit à l'activation des mécanismes de diffusion entre le liquide et les agglomérats [10,11].

- *Réarrangement des agglomérats* : dès l'apparition des premières gouttes de liquide, il se produit un réarrangement des particules solides qui glissent par écoulement visqueux les unes sur les autres. Ce phénomène est observé au début du frittage, il est assez rapide (de l'ordre de la minute) et est accompagné d'un retrait de quelques pourcents.

- *Dissolution – reprécipitation* : activation des mécanismes de diffusion entre le liquide et les agglomérats. La solubilité de la phase solide dans le liquide et la mouillabilité du liquide conditionnent la densification du matériau. Le liquide crée par capillarité des ponts entre particules et génère des forces de compression à proximité des particules de plus petite taille. Le gradient de contrainte entre particules de tailles différentes active des mécanismes de diffusion solide/liquide : il y a dissolution des plus petites particules au profit des plus grosses et accommodation de la forme des grains qui évoluent d'une forme sphérique à une forme polygonale. Ces mécanismes de dissolution – reprécipitation conduisent à une élimination importante de la porosité.
- *Coalescence des grains* : il se forme un squelette rigide entre les particules solides, la porosité est faible, inférieure à quelques pourcents. La densification est gouvernée par la diffusion en phase solide, elle s'accompagne de la croissance des grains de manière à réduire les interfaces solide – liquide. La coalescence des grains peut conduire, si elle dure trop longtemps, à une croissance exagérée de la taille des grains et provoquer une dédensification importante du matériau par manque d'accommodation de la forme des grains.

III.2.2. Etude dilatométrique

Les conditions d'élaboration ont, comme nous l'avons vu précédemment (cf. §III.1), une influence importante sur la formation des phases secondaires du fait de la modification des équilibres entre les différentes phases présentes aux joints de grains. Ces modifications des équilibres, en particulier entre les phases liquide et solide, vont également influencer sur les mécanismes densifiants ayant lieu lors du frittage en phase liquide et donc sur la microstructure finale de nos matériaux. Afin d'appréhender l'impact de ces variations de conditions d'élaboration sur leur comportement en densification, l'ensemble des poudres a fait l'objet de mesures dilatométriques.

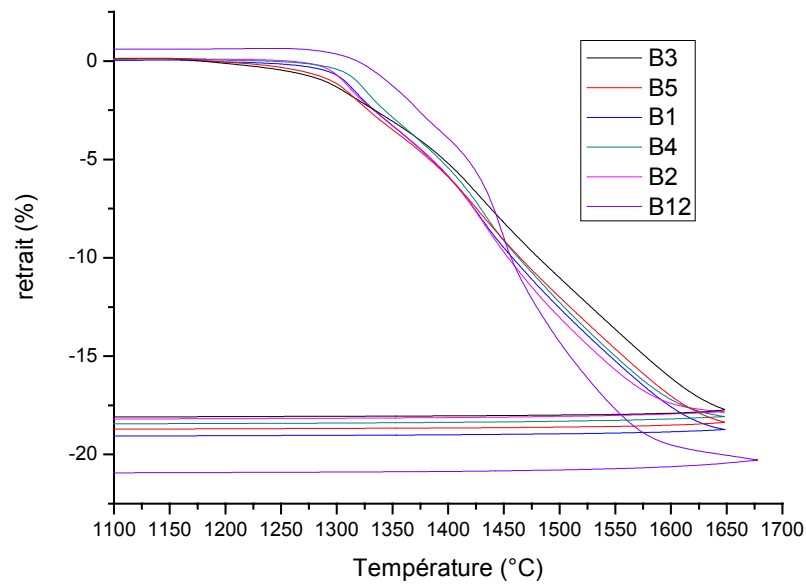
III.2.2.a. Influence de la composition

Afin d'étudier l'influence de la teneur en ajouts sur le comportement en frittage des poudres nous en avons prélevé six parmi toutes celles élaborées lors de ce travail. Ces six poudres ne se distinguent que par leur teneur en ajouts. En effet, la nature de l'alumine est la même et elles ont toutes subi un broyage par attrition durant 15 minutes. Le Tableau 2-10 rassemble les compositions en ajouts pour les six poudres choisies (cf. § II.1.1).

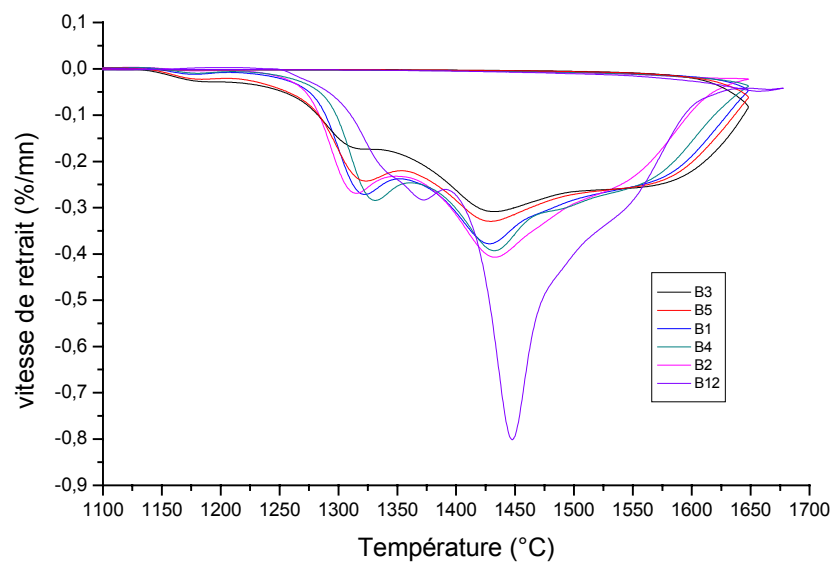
Poudre	% massique			
	Ajouts en oxydes	SiO ₂	CaO	MgO
B3	3,14	1,66	0,81	0,66
B5	3,64	1,93	0,94	0,77
B1	4,13	2,19	1,07	0,88
B4	4,62	2,45	1,19	0,98
B2	5,10	2,70	1,32	1,08
B12	7,89	4,18	2,03	1,67

Tableau 2-10 : composition en ajouts minéraux des poudres utilisées pour le plan d'expériences

La Figure 2-15 présente l'évolution du pourcentage de retrait (Figure 2-15a) et de la vitesse de retrait (Figure 2-15b) en fonction de la température pour différentes teneurs en ajouts.



(a)



(b)

Figure 2-15 : influence de la teneur en ajouts sur le retrait (a) ainsi que sur sa vitesse (b)

L'ensemble des courbes, mises à part celles correspondantes à la poudre B12 (très riche en ajouts), présente une allure générale semblable. Le début de la densification intervient vers 1140°C, cette première accélération de la densification est suivie dans certains cas par une diminution de la vitesse de retrait. Ce phénomène est, comme nous le verrons par la suite, directement lié à la teneur de la poudre en ajouts. Jusqu'à 1275°C, la vitesse de retrait est assez faible puis augmente brusquement jusqu'à atteindre un premier maximum situé entre 1300 et 1350°C selon les compositions. Le maximum de la vitesse de retrait est atteint pour l'ensemble des courbes vers 1430°C (avec un léger décalage vers les plus hautes températures pour les fortes teneurs en ajouts). La fin du frittage intervient entre 1625 et 1650°C selon le taux d'ajouts. La poudre B12 se différencie des autres par un retrait plus important (21 % contre 18-19 % pour les autres) et un maximum de vitesse de retrait bien plus élevé (-0,8 %/min contre -0,4 %/min).

Afin de simplifier l'analyse, nous distinguerons trois phases :

- *Début du frittage (de 1140 à 1275°C) :*

La zone correspondant au début du frittage est représentée sur la Figure 2-16. En plus des six courbes présentées précédemment, celle correspondant à une poudre de la même alumine mais ne contenant pas d'ajouts a été tracée.

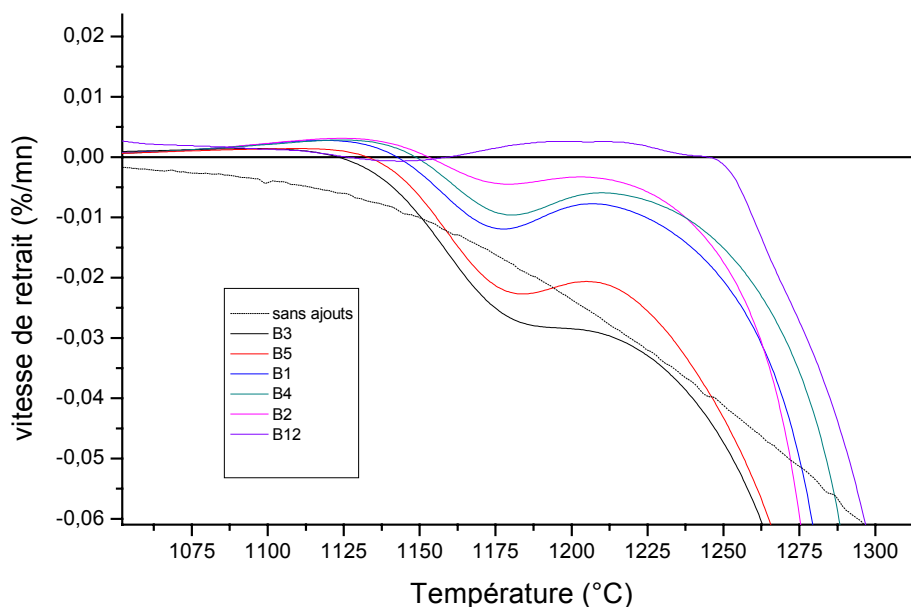


Figure 2-16 : influence de la teneur en ajouts sur le début du frittage

L'intensité du pic de début de frittage que l'on observe vers 1175°C dépend de la teneur en ajouts de la poudre. En effet, plus le taux d'ajouts est faible plus la vitesse de retrait est élevée. Le frittage en phase liquide est directement contrôlé par l'évolution de la phase intergranulaire lors de

la montée en température et notamment l'apparition du liquide. Comme nous l'avons vu précédemment (§III.1.1), la quasi-totalité de MgO forme, avec Al_2O_3 lors de la montée en température, la phase spinelle MgAl_2O_4 . De sorte que l'on peut considérer, comme nous l'avons discuté au §III.1.3, que la composition de la phase intergranulaire évolue sur une droite reliant le sommet Al_2O_3 du diagramme de phases ternaire du système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure 2-14) au point correspondant à la composition des poudres étudiées situé sur le segment $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ($\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 2,05 : 1$).

D'après ce diagramme, le début de densification que l'on observe vers 1130°C ne peut correspondre à l'apparition de liquide, celui-ci ne pouvant exister qu'à partir de 1170°C . Il s'agit donc d'un début de frittage en phase solide, ce qui est confirmé par la courbe correspondant à la poudre ne contenant pas d'ajouts qui montre un début de frittage en phase solide à partir de 1100°C . Cette étape de frittage en phase solide est d'autant plus marquée que la teneur en ajout est faible. Le maximum du pic correspondant à ce phénomène se situe autour de 1180°C . A cette température, du liquide apparaît, le processus de densification ralentit et s'arrête même pour les plus fortes teneurs. Par la suite, la vitesse de densification augmente de nouveau. Cette évolution des courbes dilatométrique laisse à penser que les cous formés par frittage en phase solide sont dissous par le liquide. La suite de la densification est alors assurée par frittage en phase liquide.

- *Vitesse maximale de retrait :*

L'augmentation du taux d'ajouts modifie la vitesse maximale de retrait. Plus la teneur est élevée, plus la vitesse maximale de retrait est grande. Comme nous l'avons déjà vu dans la partie III.1.3, l'apparition du liquide permet l'enrichissement de la phase intergranulaire en alumine, ce qui correspond à un déplacement de la composition dans le diagramme ternaire vers le sommet Al_2O_3 . Cet enrichissement en alumine conduit à une diminution de la quantité de liquide d'autant plus marquée que la quantité d'ajouts est faible. Il n'est donc pas exclu que la partie intermédiaire du frittage se déroule, pour les compositions à faible teneur en ajouts, en phase solide. Ceci explique le fait que les courbes de vitesse de retrait relatives aux compositions les plus pauvres soient assez plates dans la partie intermédiaire et que le maximum de vitesse relatif à la poudre riche en ajouts (B12) soit nettement supérieur à ceux correspondant aux autres compositions.

- *Fin du frittage :*

Cet effet du taux d'ajouts sur le maximum de vitesse de retrait a pour conséquence un décalage des températures de fin de densification. En effet, la fin du retrait intervient d'autant plus tôt que la teneur en ajouts est élevée (très marqué pour les deux compositions les plus riches) et que le maximum de vitesse atteint a été élevé. On constate donc un resserrement de la zone de frittage consécutif à l'augmentation du taux d'ajouts minéraux. On peut faire l'hypothèse que l'élévation de température permet la réapparition de liquide dans les compositions à faible teneur

en ajouts. Pourtant ceci ne conduit pas à une augmentation de la vitesse de retrait car les matériaux ont déjà atteint un taux de densification élevé.

Cette analyse du comportement dilatométrique des matériaux permet d'émettre l'hypothèse suivante quant à l'influence des conditions d'élaboration sur la microstructure finale des matériaux : la température de frittage optimale sera d'autant plus faible que les matériaux seront riches en ajouts, mais avec un risque de surfrittage (grossissement de grains, dédensification...) plus important du fait du resserrement de la zone de frittage.

III.2.2.b. Influence de la granulométrie de la poudre

La granulométrie de la poudre est un paramètre important. Afin d'en étudier l'influence sur le frittage, nous avons sélectionné quatre poudres qui ne se différencient que par leur répartition granulométrique. Les caractéristiques de ces poudres sont rassemblées dans le Tableau 2-11.

Poudre	% massique d'ajouts	Traitement
B9	4,13	Pas d'attrition
B1	4,13	Attrition 15 min
B11	4,13	Attrition 30 min
B13	4,13	Broyage fournisseur

Tableau 2-11 : caractéristiques des poudres

Les quatre poudres contiennent le même type d'alumine et la même teneur en ajouts (4,13%). Elles ont, par contre, subi des broyages dans des conditions différentes. Ainsi, la poudre B9 n'a pas subi de broyage, les poudres B1 et B11 ont été broyées par attrition pendant 15 et 30 minutes respectivement, la poudre B13 a fait l'objet d'un broyage par le fournisseur. Les quatre poudres ainsi obtenues présentent des répartitions granulométriques (obtenues par granulométrie laser) différentes dont les courbes sont présentées sur la Figure 2-17.

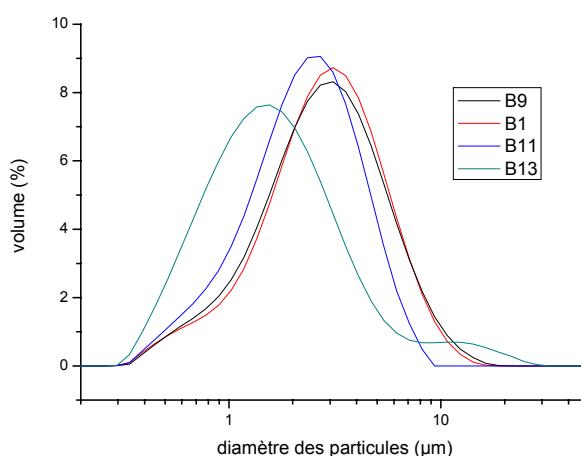


Figure 2-17 : répartition granulométrique des poudres

Les paramètres mode (diamètre correspondant au maximum de la courbe), d_{10} (10 % en volume des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur), et d_{90} tirés des courbes granulométriques ci-dessus sont rassemblés dans le Tableau 2-12.

Poudre	Broyage	Mode (μm)	d_{10} (μm)	d_{90} (μm)
B9	Pas d'attrition	3,091	1,104	6,111
B1	Attrition 15 min	2,990	1,059	6,245
B11	Attrition 30 min	2,543	0,922	4,642
B13	Broyage fournisseur	1,655	0,704	6,642

Tableau 2-12 : paramètres granulométriques : mode, d_{10} et d_{90}

L'analyse des courbes et du tableau permet de constater qu'il y a peu de différences entre la répartition granulométrique de la poudre B1 et celle de la poudre B9. L'attrition, lorsqu'elle est limitée à 15 minutes, ne permet pas un réel broyage des particules mais plutôt une homogénéisation de la poudre. Par contre, lorsque le broyage par attrition est prolongé pendant 30 minutes, la courbe granulométrique est décalée dans son ensemble vers les tailles de particules plus faibles et l'ensemble des paramètres granulométriques subit une diminution. La poudre B13, qui a subi un broyage par le fabricant, présente une granulométrie beaucoup plus fine que les trois autres. Le mode est de 1,66 μm alors qu'il varie entre 2,5 et 3 μm pour les autres. Le d_{10} est également plus faible dans le cas de la poudre B13. Par contre le d_{90} est plus élevé dans le cas de cette poudre, ce qui indique la présence de particules ou d'agglomérats de taille plus importante.

Les courbes dilatométriques représentant l'évolution de la vitesse de retrait en fonction de la température pour ces quatre granulométries différentes sont présentées sur la Figure 2-18.

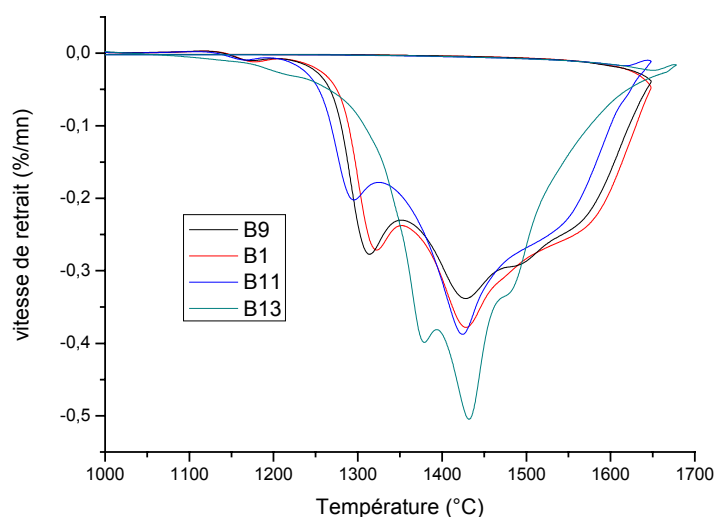


Figure 2-18 : influence de la granulométrie sur la vitesse de retrait

Les trois courbes associées aux poudres B1, B9 et B11 présentent une allure semblable. L'attrition entraîne un décalage vers les plus faibles températures. Cet effet est d'autant plus

sensible que le temps d'attrition est long. Le broyage par attrition, en créant de nouvelles surfaces, augmente la réactivité des poudres et donc également leur frittabilité. La courbe correspondant à la poudre B13 se distingue des trois autres. En effet, la densification commence plus tôt mais la vitesse de retrait reste assez faible. Comme nous l'avons vu auparavant, la répartition granulométrique de cette poudre se démarque des trois autres notamment par une taille moyenne de particules beaucoup plus faible et donc une réactivité plus élevée, qui peut être à l'origine de ce début de densification précoce du fait d'un frittage en phase solide important. Le resserrement de la zone de frittage dans le cas de la poudre B13 peut être à l'origine d'un grossissement de grains important à haute température, ce que nous analyserons au paragraphe suivant.

III.2.3. Influence des conditions d'élaboration sur la microstructure des matériaux (porosité et taille de grains)

Comme l'a montré l'étude dilatométrique du frittage présentée au paragraphe III.2.2, des variations de composition ainsi que de granulométrie de la poudre entraînent des modifications significatives du comportement en frittage de ces poudres. Il est donc légitime de s'attendre à un effet de ces deux paramètres sur la microstructure des matériaux obtenus. Cette partie sera donc consacrée à l'étude des relations entre les paramètres d'élaboration et la microstructure. Aux deux paramètres liés à la poudre et étudiés précédemment s'ajoutent les paramètres liés au cycle thermique : la durée et la température de palier. Les conditions d'élaboration ainsi que les caractéristiques microstructurales des matériaux étudiés (masse volumique, taille moyenne de grains et taux de porosité) sont rassemblées dans le Tableau 2-13.

Ref.	Poudre	Broyage	% massique d'ajouts	Conditions de frittage		Microstructure		
				Temps de palier (min)	Temp. de frittage (°C)	Masse volumique (g/cm ³)	Taille moyenne des grains (µm)	% de porosité
1	B1	Attrition 15 min	4,13	90	1585	3,76	2,1	4,4
2	B2	Attrition 15 min	5,10	90	1585	3,75	2,3	3,1
3	B3	Attrition 15 min	3,14	90	1585	3,77	2,1	3,7
4	B4	Attrition 15 min	4,62	135	1585	3,76	3,4	3,0
5	B5	Attrition 15 min	3,64	45	1585	3,72	1,9	3,0
6	B4	Attrition 15 min	4,62	45	1585	3,74	2,1	3,3
7	B5	Attrition 15 min	3,64	135	1585	3,77	2,5	3,7
8	B4	Attrition 15 min	4,62	105	1630	3,77	4,4	3,0
9	B5	Attrition 15 min	3,64	75	1540	3,63	1,8	5,3
10	B4	Attrition 15 min	4,62	75	1540	3,67	1,8	5,6
11	B1	Attrition 15 min	4,13	120	1540	3,69	1,8	4,9
12	B5	Attrition 15 min	3,64	105	1630	3,79	3,6	2,9
13	B1	Attrition 15 min	4,13	60	1630	3,78	3,2	3,7
14	B6	Attrition 30 min	4,62	105	1600	3,78	3,0	2,8
15	B7	Pas d'attrition	3,64	75	1570	3,64	1,7	3,6
16	B8	Pas d'attrition	4,62	75	1570	3,76	2,3	3,8
17	B9	Pas d'attrition	4,13	120	1570	3,75	2,1	4,3
18	B9	Pas d'attrition	4,13	90	1615	3,77	2,4	3,6
19	B10	Attrition 30 min	3,64	105	1600	3,78	2,6	3,1
20	B11	Attrition 30 min	4,13	60	1600	3,77	2,4	3,4
21	B11	Attrition 30 min	4,13	90	1555	3,78	1,7	3,6
Matériaux hors plan d'expériences								
22	B9	Pas d'attrition	4,13	90	1540	3,66	1,9	-
23	B9	Pas d'attrition	4,13	90	1585	3,74	2,1	-
24	B9	Pas d'attrition	4,13	90	1630	3,77	2,6	-
25	B12	Attrition 15 min	7,89	90	1540	3,60	1,8	2,6
26	B12	Attrition 15 min	7,89	90	1585	3,66	2,2	3,3
27	B12	Attrition 15 min	7,89	90	1630	3,66	2,9	7,7
28	B13	Broyage fournisseur	4,13	90	1540	3,72	1,6	4,1
29	B13	Broyage fournisseur	4,13	90	1585	3,75	1,8	3,1
30	B13	Broyage fournisseur	4,13	90	1630	3,76	2,6	2,5

Tableau 2-13 : conditions d'élaboration et caractéristiques microstructurales des matériaux élaborés

III.2.3.a. Masse volumique

La mesure de la masse volumique des échantillons frittés est obtenue par poussée d'Archimède en milieu aqueux (cf. §II.3.1). L'absence de dérive de la masse lors des mesures nous indique que la porosité est fermée pour l'ensemble des matériaux. Les masses volumiques varient entre 3,60 et 3,79 g.cm⁻³. Les valeurs les plus faibles correspondent aux basses

températures de frittage (1540°C : 9 ;10 ;11 ;22 ;25 et 28 ; 1570°C : 15), les plus grandes à la plus haute température (1630°C).

Les valeurs obtenues ne nous permettent pas, dans notre cas, de faire une corrélation stricte avec le pourcentage de porosité car le matériau est composé de plusieurs phases : l'alumine et les phases secondaires (vitreuse et cristallisées), dont la composition et la teneur varient avec les conditions d'élaboration. La densité théorique de chaque matériau est donc légèrement différente. Toutefois, pour des matériaux de même teneur en ajouts, la masse volumique constitue un élément de comparaison lorsqu'elle est couplée avec le taux de porosité déterminée par analyse d'images et présentée dans le paragraphe suivant.

III.2.3.b. Taux de porosité

La mesure du taux de porosité a été effectuée par analyse d'images MEB en électrons rétrodiffusés de faciès de rupture. Comme cela a été dit précédemment (cf. §II.3.2), cette méthode est sensible à la taille des pores et peut se montrer imprécise lorsque cette dernière est trop faible, ce qui peut être le cas lorsque le matériau n'est pas suffisamment fritté. C'est pourquoi les taux de porosité présentés sont à considérer avec prudence. Toutefois, en couplant le taux de porosité à la masse volumique il est possible d'effectuer une analyse comparative de l'état de densification des différents matériaux élaborés. La majorité des matériaux présente un taux de porosité compris entre 3 et 4 % et une masse volumique supérieure à 3,70 g/cm³, ce qui indique un taux de densification élevé. Cependant, certains matériaux présentent un taux de porosité élevé (> 5%) et/ou une masse volumique faibles (<3,70 g/cm³) :

- Les matériaux frittés à basse température (1540°C : 9, 10, 11, 22 et 25) présentent des taux de porosité élevés (> 5 %) et/ou des masses volumiques faibles (<3,70g/cm³) sauf dans le cas du matériau 28 élaboré à partir d'une poudre fine. La diminution de la granulométrie de la poudre permet, comme nous l'avons vu par dilatométrie (§III.2.2.b), d'augmenter la frittabilité de la poudre par l'augmentation de sa réactivité (augmentation de la surface spécifique). L'étude dilatométrique (§III.2.2.a) nous a également permis de mettre en évidence le rôle bénéfique d'un taux d'ajouts croissant sur la frittabilité des poudres. Ceci se vérifie pour les matériaux 5 et 15 qui sont pauvres en ajouts (3,64 %) et se trouvent tous deux dans un état de densification moins abouti que la majorité (masse volumique faible), le premier du fait d'un temps de palier réduit (45 min) et le deuxième du fait d'une température de palier peu élevée (1570°C).
- Le taux de porosité a tendance à décroître quand la teneur en ajouts augmente pour les températures basses ou moyennes. Le retard du début de frittage en phase

liquide observé pour les forts taux d'ajouts (cf. §III.2.2.a, poudre B12) n'affecte donc pas la densité obtenue après palier entre 1540 et 1600°C. Par contre, on observe un taux de porosité élevé dans le cas du matériau 27 qui a été fritté à très haute température (1630°C pendant 90 minutes) et qui contient une grande quantité d'ajouts (7,89 %), ce qui montre une dédensification à haute température. La courbe de la poudre B13 est, comme celle correspondant à la poudre B12, plus resserrée. Dans ce cas, même si on n'observe pas d'augmentation notable de la porosité à haute température on constate que la masse volumique n'augmente pas entre 1585 et 1640°C, ce qui indique que le matériau ne se densifie plus au-delà de 1585°C.

D'après les travaux de J. LIEBAULT [12] réalisés sur des alumines frittées en phase solide, le taux de porosité n'a que peu d'effet sur la rigidité diélectrique lorsqu'il est inférieur à 5 %, ce qui correspond à la majorité des matériaux que nous avons élaborés. On peut donc s'attendre à une faible influence de ce paramètre sur la rigidité diélectrique.

III.2.3.c. Taille des grains

La taille moyenne de grains a été mesurée par la méthode des intercepts sur des micrographies MEB de surfaces polies (cf. §II.3.2). L'analyse du plan d'expériences du second degré de type Doehlert (cf. I) a permis de modéliser l'évolution de la taille de grains en fonction des conditions d'élaboration.

I.III.2.3.c.1 Validité du plan d'expériences

Afin de valider le modèle, il est nécessaire de calculer les résidus (différence moyenne entre la valeur théorique donnée par le modèle et la valeur expérimentale) et de les comparer aux valeurs expérimentales.

La valeur de ces résidus ne dépasse pas 0,2 μm , ce qui, comparé à la taille moyenne des grains mesurée, est faible. Ceci tend à prouver qu'un modèle du second degré est adapté pour représenter l'évolution de la taille de grains dans le domaine expérimental choisi.

I.III.2.3.c.2 Influence des conditions d'élaboration sur la taille moyenne de grains

La Figure 2-19 représente l'évolution de la taille de grains en fonction de la température et du temps de palier pour trois taux d'ajouts croissants (de haut en bas) et trois temps d'attrition croissants (de gauche à droite).

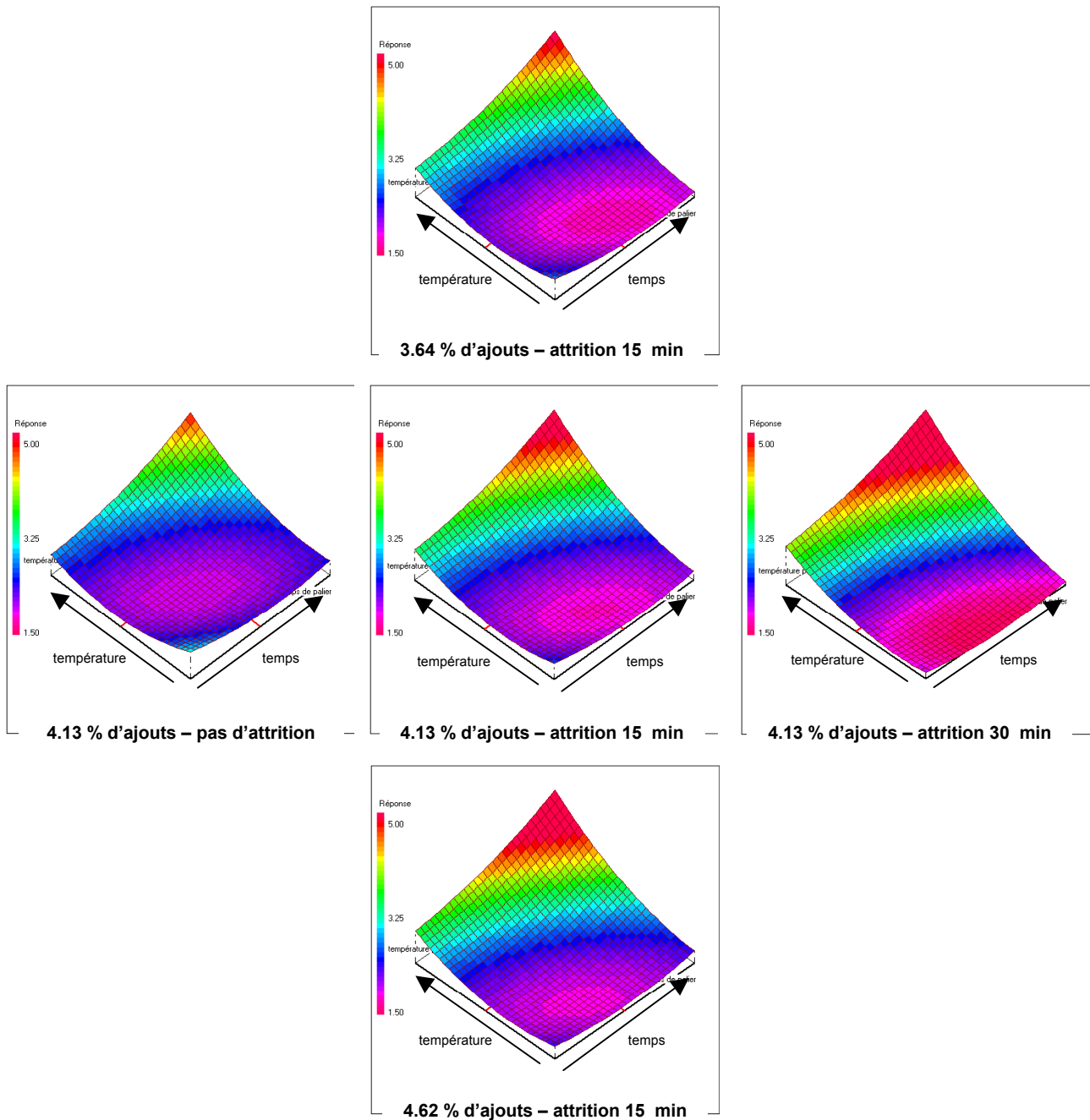


Figure 2-19 : modélisation de l'évolution de la taille de grains en fonction des conditions d'élaboration

- *Influence du cycle thermique*

Les surfaces de réponses (Figure 2-19) ont, quels que soient le taux d'ajouts et le temps d'attrition, la même allure. La taille des grains reste assez stable sur un large domaine temps – température. Il est important de préciser que la légère remontée que l'on observe dans la zone basse température – temps court ne reflète pas la réalité mais est un effet du modèle. En effet la courbure imposée par le deuxième degré du modèle ne permet pas de rendre compte de la présence d'un plateau. L'ensemble des surfaces de réponses permet également de mettre en évidence un grossissement important des grains dès lors que les températures et les temps de frittage sont élevés. D'autre part, il semble que le grossissement de grains soit plus sensible à la

température plutôt qu'au temps de palier. En effet, si l'on observe une augmentation de la taille de grains à haute température pour des temps modérés, la taille de grains reste assez fine dans le cas d'un temps long et d'une température moyenne.

- *Influence du taux d'ajouts*

Comme nous pouvons le voir sur les surfaces de réponses présentées sur la Figure 2-19, plus le taux d'ajouts est élevé, plus la taille de grains est importante. Cet effet est d'autant plus marqué que la température et le temps de frittage sont élevés. Comme le montre la Figure 2-20 sur laquelle on peut suivre l'évolution microstructurale d'un matériau riche en ajouts (7,89 %) en fonction de la température, l'augmentation de la taille moyenne de grains s'accompagne de l'apparition de grains de taille importante ($> 10 \mu\text{m}$), signe d'un grossissement anormal des grains. Ce phénomène est fréquemment rencontré dans ce genre de système [13,14]. On peut également remarquer qu'en grossissant, les grains deviennent plus équiaxes. Cet effet peut être attribué à MgO , qui, lorsqu'il est présent en quantité suffisante, augmente la rugosité de la surface des grains, homogénéisant ainsi la réactivité de toutes les faces [15,16,17].

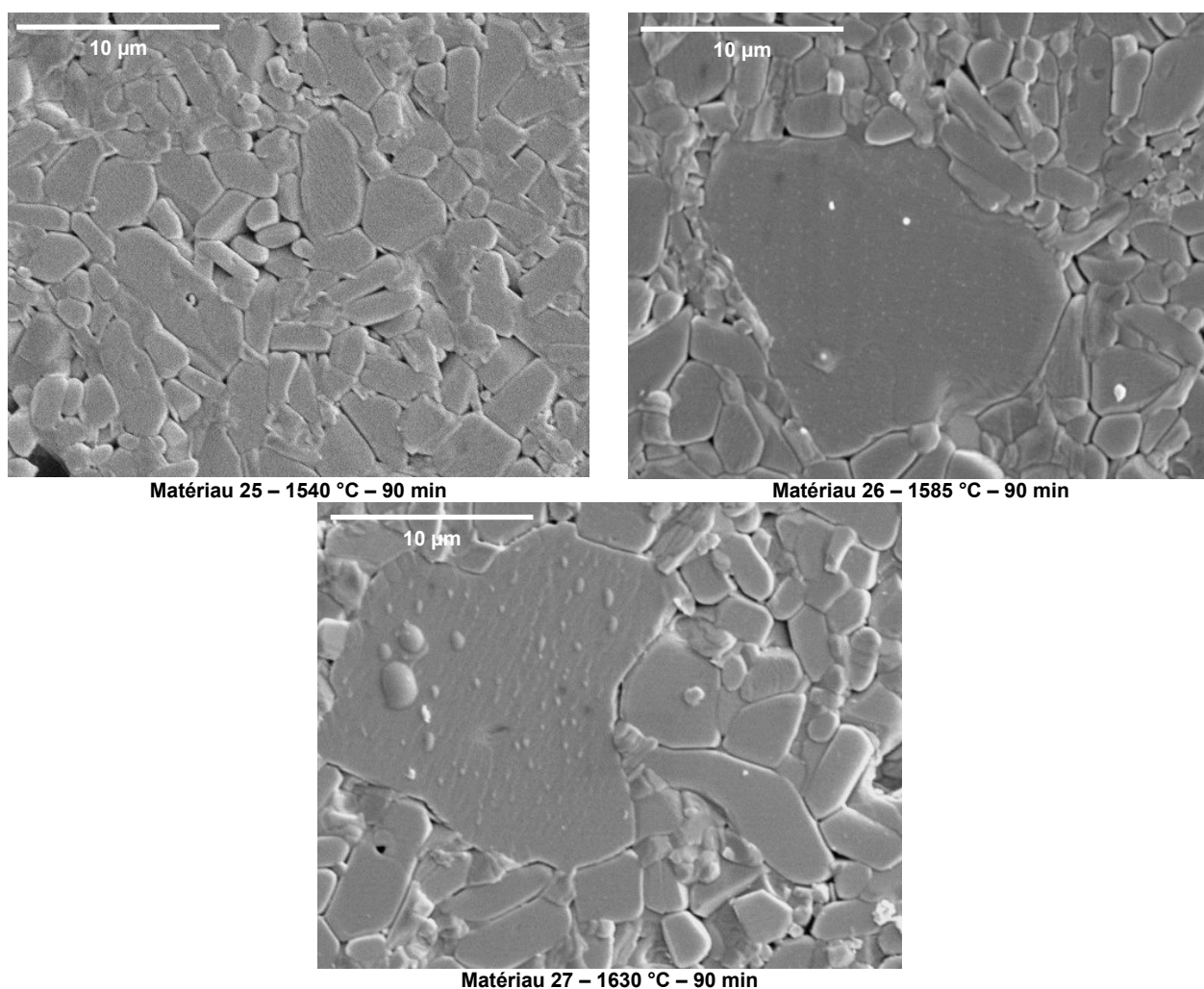


Figure 2-20 : évolution avec la température de frittage de la microstructure d'un matériau riche en ajouts (7,89 %, attrition 15 min)

L'étude dilatométrique (§III.2.2.a) a mis en évidence un resserrement de la zone de frittage dû à l'augmentation de la teneur en ajouts des poudres. Cette augmentation de la frittabilité conduit également à l'augmentation de la sensibilité au grossissement de grains pour les mélanges riches en ajouts.

- *Influence de la granulométrie*

Le broyage par attrition permet, comme nous l'avons vu auparavant, d'affiner la granulométrie des poudres, ce qui a pour effet d'augmenter la réactivité de la poudre et d'améliorer sa frittabilité en resserrant la zone de frittage (cf. §III.2.2.b). L'étape de grossissement de grains interviendrait de ce fait à des températures plus faibles dans le cas des poudres plus fines. La modélisation de l'évolution de la taille de grains en fonction des conditions d'élaboration (Figure 2-19) nous permet de constater que, tant que la température de frittage reste assez faible, la taille de grains diminue avec le temps d'attrition, donc la granulométrie de la poudre. Par contre, pour des températures de frittage plus élevées, on constate que le grossissement de grains est plus marqué lorsque la poudre de départ est plus fine. La Figure 2-21 représente l'évolution de la taille de grains avec la température pour un temps de maintien de 90 minutes pour les matériaux élaborés à partir des deux poudres de granulométries extrêmes.

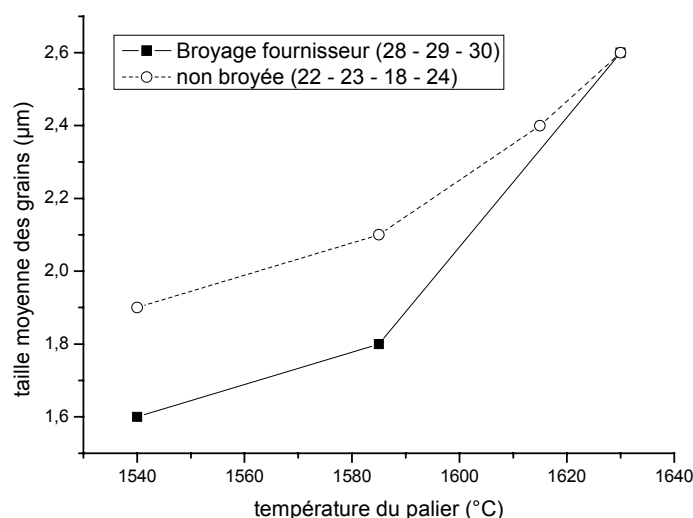


Figure 2-21 : évolution de la taille de grains à temps de maintien et teneur en ajouts constants (90 min – 4,13 %) pour deux granulométries de poudre

On peut ainsi constater que pour des températures de frittage allant jusqu'à 1585°C, le matériau élaboré à partir de la poudre la plus fine présente une taille de grains plus fine que celui élaboré à partir de la poudre la plus grossière. On peut penser que pour les températures faibles et moyennes le comportement en début de frittage de la poudre la plus fine (B13) peut contribuer à l'affinement de la microstructure. En effet, celle-ci subit un retard du début du frittage en phase liquide du fait d'un léger frittage en phase solide (cf. §III.2.2.b). Les mécanismes densifiants

pourraient alors être dans ce cas prépondérants dans cette zone de température (vers 1585°C). Par contre, lorsque la température de frittage est plus élevée (1630°C), cet écart est comblé et on retrouve une taille de grains similaire pour les deux matériaux. Comme le montre la Figure 2-22 sur laquelle sont présentées les microstructures des matériaux 24 et 30 (tous les deux frittés à 1630°C), le grossissement anormal des grains est plus important dans le cas du matériau élaboré à partir de la poudre fine (matériau 30) que dans le cas de celui issu d'une poudre grossière (matériau 24) qui présente une microstructure plus homogène.

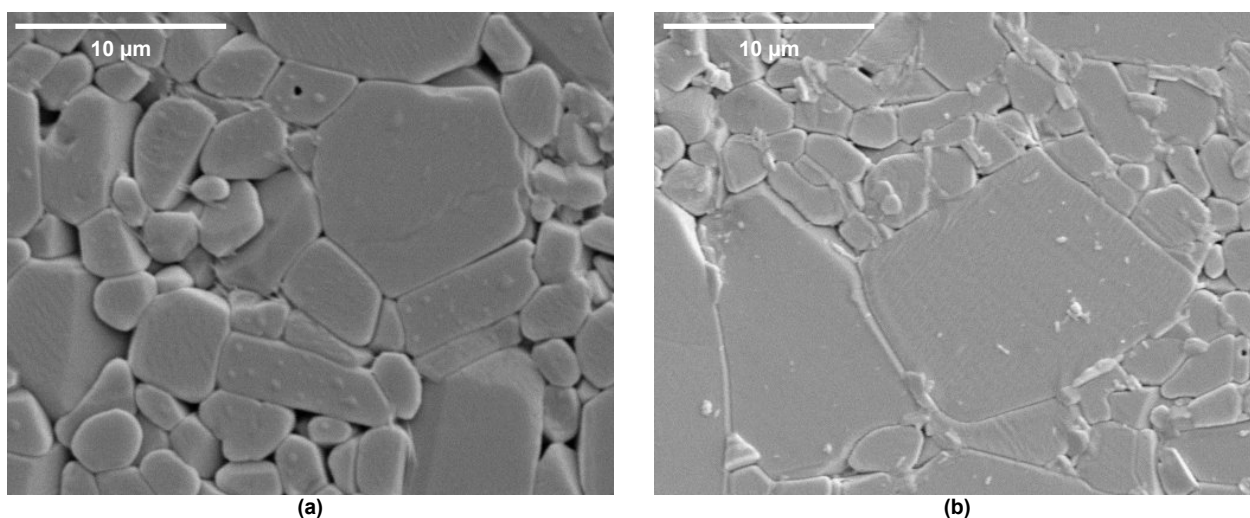


Figure 2-22 : microstructures des matériaux 24 (poudre grossière, (a)) et 30 (poudre fine, (b))

III.3. Conclusion sur les relations entre les conditions d'élaboration et la microstructure des matériaux

Les matériaux étudiés dans ce travail sont constitués de grains d'alumine entourés d'une phase intergranulaire dont la composition varie selon les conditions d'élaboration. En effet, si cette dernière contient dans tous les cas une fraction importante de spinelle, elle contient également, selon les cas, de l'anorthite et une phase vitreuse en plus ou moins grande quantité. Nous avons montré que la phase spinelle se formait lors de la montée en température et n'était plus modifiée au cours de la suite du frittage. La phase anorthite, quant à elle, se forme également lors de la montée en température mais peut disparaître lorsque l'on dépasse sa température de fusion (1553°C). Le liquide ainsi formé s'enrichit en alumine et voit sa composition se déplacer dans le diagramme de phases ternaire du système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (nous avons vu que MgO n'intervient pratiquement pas car il participe presque entièrement à la formation du spinelle MgAl_2O_4). Cet enrichissement est favorisé par certaines conditions : des temps de maintien longs, des températures élevées, une granulométrie de l'alumine faible et une teneur en ajouts peu élevée. La cristallisation de la phase intergranulaire après refroidissement dépend fortement de cet enrichissement. Plus la composition s'enrichit en alumine, plus elle s'éloigne du domaine d'existence de l'anorthite et sa cristallisation devient alors plus difficile. Ceci explique que seuls les

matériaux frittés en dessous de 1555°C ou à des temps très courts (45 min) ainsi que ceux très riches en ajouts (7,89 %) contiennent de l'anorthite.

Cette évolution de la composition du liquide lors du cycle thermique peut également jouer un rôle dans les mécanismes de densification très dépendants de la présence de liquide. En effet, l'enrichissement en alumine du liquide peut conduire à une diminution de ce dernier voire à sa disparition, il s'en suit alors un ralentissement important de la densification. Cet effet, conjugué avec la quantité moins importante de liquide, peut expliquer la moindre frittabilité des compositions les plus pauvres en ajouts. Dans ce cas, les matériaux frittés à relativement basse température présentent un taux de porosité élevé.

L'accroissement de la réactivité de la poudre par broyage ainsi qu'une teneur élevée en ajouts conduisent à un accroissement de leur frittabilité qui se traduit par un resserrement de la zone de frittage. Les matériaux obtenus à partir de ces poudres présentent généralement un taux de porosité faible sauf lorsqu'ils sont frittés à haute température. Dans ce cas, le taux de porosité est élevé du fait d'une dédensification dû à un surfrittage ; ce phénomène s'accompagnant d'un grossissement très important des grains.

Nous avons, de plus, pu observer un début de frittage en phase solide, d'autant plus important que la teneur en ajouts est faible et que la granulométrie de l'alumine est fine, qui a pour effet de retarder le début du frittage en phase liquide. Cependant ce phénomène n'est pas assez marqué et survient suffisamment tôt pour ne pas avoir une influence notable sur la microstructure finale des matériaux.

IV. RELATIONS ENTRE LA MICROSTRUCTURE ET LA RIGIDITE DIELECTRIQUE

La partie III a permis de mettre en évidence le rôle d'une série de paramètres d'élaboration (la teneur en ajouts, la granulométrie de la poudre ainsi que le temps et la température de palier) sur la microstructure finale des matériaux. Il a ainsi été montré que la modification de ces paramètres entraînait d'importantes variations microstructurales tant au niveau de la composition de la phase intergranulaire que de la taille moyenne des grains et du taux de porosité.

Comme l'ont montré plusieurs études [3,4,12,18], la rigidité diélectrique des matériaux isolants est étroitement liée à leur microstructure. L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les relations existant entre la microstructure des matériaux élaborés et leur résistance au claquage diélectrique.

Pour ce faire, nous reprenons les résultats de rigidité diélectrique présentés dans l'introduction, que nous interprétons à l'aide des informations concernant la microstructure. La rigidité diélectrique mesurée à température ambiante et les caractéristiques microstructurales de l'ensemble des matériaux sont rassemblées dans le Tableau 2-14.

Ref.	Microstructure			Fraction massique (%)			Coef. verre	Taux de cristallisation	E _c (kV/mm)
	Masse volumique (g/cm ³)	Taille moyenne des grains (μm)	% de porosité	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃			
1	3,76	2,1	4,4	0	2,4	97,6	6,4	29,3	13,9 ± 1,3
2	3,75	2,3	3,1	0	3,0	97	8,0	29,7	14,5 ± 0,8
3	3,77	2,1	3,7	0	1,7	98,3	4,8	27,5	14,3 ± 0,6
4	3,76	3,4	3,0	0	2,1	97,9	8,0	23,1	14,3 ± 0,4
5	3,72	1,9	3,0	-	-	-	-		14,2 ± 0,9
6	3,74	2,1	3,3	-	-	-	-		14,2 ± 0,9
7	3,77	2,5	3,7	-	-	-	-		14,3 ± 0,6
8	3,77	4,4	3,0	0	2,8	97,2	7,1	30,8	13,7 ± 0,5
9	3,63	1,8	5,3	-	-	-	-		12,0 ± 2,6
10	3,67	1,8	5,6	-	-	-	-		13,3 ± 0,8
11	3,69	1,8	4,9	4,6	3,1	92,3	0,5	94,2	14,0 ± 0,9
12	3,79	3,6	2,9	0	1,7	98,3	6,0	23,4	13,6 ± 0,6
13	3,78	3,2	3,7	0	3,0	97	5,8	36,6	13,9 ± 0,5
14	3,78	3,0	2,8	-	-	-	-		13,5 ± 0,4
15	3,64	1,7	3,6	-	-	-	-		13,9 ± 0,4
16	3,76	2,3	3,8	-	-	-	-		14,0 ± 0,6
17	3,75	2,1	4,3	0	2,7	97,3	6,1	32,9	14,3 ± 0,6
18	3,77	2,4	3,6	0	2,2	97,8	6,6	26,8	14,7 ± 0,9
19	3,78	2,6	3,1	0	1,8	98,2	5,9	24,8	14,7 ± 0,7
20	3,77	2,4	3,43	2,3	2,1	95,6	4,3	53,8	14,1 ± 0,6
21	3,78	1,7	3,6	3,9	3,2	92,9	1,2	85,6	14,4 ± 0,9
Matériaux hors plan d'expériences									
22	3,66	1,9	-	4,1	2,9	93	1,3	85,7	14,1 ± 1,2
23	3,74	2,1	-	0	2,8	97,2	6,0	34,1	14,7 ± 0,5
24	3,77	2,6	-	0	3,5	96,5	5,2	37,8	14,6 ± 0,6
25	3,60	1,8	2,6	6,4	4,7	88,9	5,9	71,2	12,2 ± 0,8
26	3,66	2,2	3,3	6,4	4,7	88,9	5,9	71,2	14,9 ± 0,9
27	3,66	2,9	7,7	-	-	-	-		14,5 ± 0,8
28	3,72	1,6	4,1	-	-	-	-		14,5 ± 0,8
29	3,75	1,8	3,1	0	2,3	97,7	6,5	28,1	15,1 ± 0,8
30	3,76	2,6	2,5	-	--	-	-		13,9 ± 0,7

Tableau 2-14 : rigidités diélectriques à température ambiante et paramètres microstructuraux des matériaux étudiés

IV.1. Influence de la porosité sur la rigidité diélectrique

L'effet de la porosité sur la rigidité diélectrique des céramiques a été étudié par de nombreux auteurs et il est établi que la tenue au claquage est meilleure quand le matériau est dense. Morse et Gerson [19,20] ont émis l'idée qu'un pore pouvait initier le claquage du fait que le champ électrique dans une cavité est supérieur au champ moyen dans le matériau [21,22,23].

Plus récemment, J. LIEBAULT [12] a établi que suivant la valeur du taux de porosité, l'influence sur la tenue au claquage est importante ou négligeable. Il a ainsi été montré que dans le cas d'alumines polycristallines frittées en phase solide, le taux de porosité, s'il est inférieur à 5% n'avait que très peu d'influence sur la rigidité diélectrique.

Comme nous l'avons vu dans le § III.2.3.b, certains matériaux (5, 9, 10, 11, 15, 22 et 25) élaborés présentent un taux de porosité élevé, parfois supérieur à 5 %, et une taille de pores certainement bien supérieure à celle des matériaux étudiés par J. LIEBAULT. En effet, la taille des grains des matériaux étudiés par cet auteur ($\sim 1 \mu\text{m}$) est nettement inférieure à celle des matériaux considérés dans le présent travail, ce qui laisse penser que la taille des pores sera également supérieure dans notre cas. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 2-14, les valeurs de rigidité de ces matériaux ne sont pas très élevées ($< 14,5 \text{ kV}$) et peuvent même, dans certains cas se révéler faibles (matériaux 9, 10, 15 et 25, $E_c < 14 \text{ kV}$). De plus, ces valeurs moyennes sont souvent associées à des écarts-type très élevés.

Il semble donc que pour ces matériaux peu densifiés la rigidité diélectrique soit surtout contrôlée par l'état de densification et peu par les autres paramètres microstructuraux (phases secondaires et taille de grains). C'est pourquoi, pour la suite de l'étude qui concerne l'influence de ces autres paramètres microstructuraux, nous ne considérerons pas cette série d'échantillons.

IV.2. Influence de la taille de grains et de la phase secondaire sur la rigidité diélectrique à température ambiante

Les matériaux considérés dans ce travail sont relativement compliqués. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie III, de nombreux paramètres microstructuraux varient simultanément. Il est par conséquent peu aisé d'en isoler l'influence particulière sur une propriété telle que la rigidité diélectrique. De plus, comme nous pouvons le constater sur le Tableau 2-14, les valeurs de rigidité diélectrique à température ambiante varient peu suivant les différents matériaux et sont souvent associées à un écart-type important. Il est cependant possible de dégager des tendances quant à l'influence des paramètres microstructuraux quantifiés dans la partie III (taille de grains et cristallisation de la phase intergranulaire) sur la résistance au claquage diélectrique à température ambiante.

L'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la taille moyenne de grains est représentée sur la Figure 2-23.

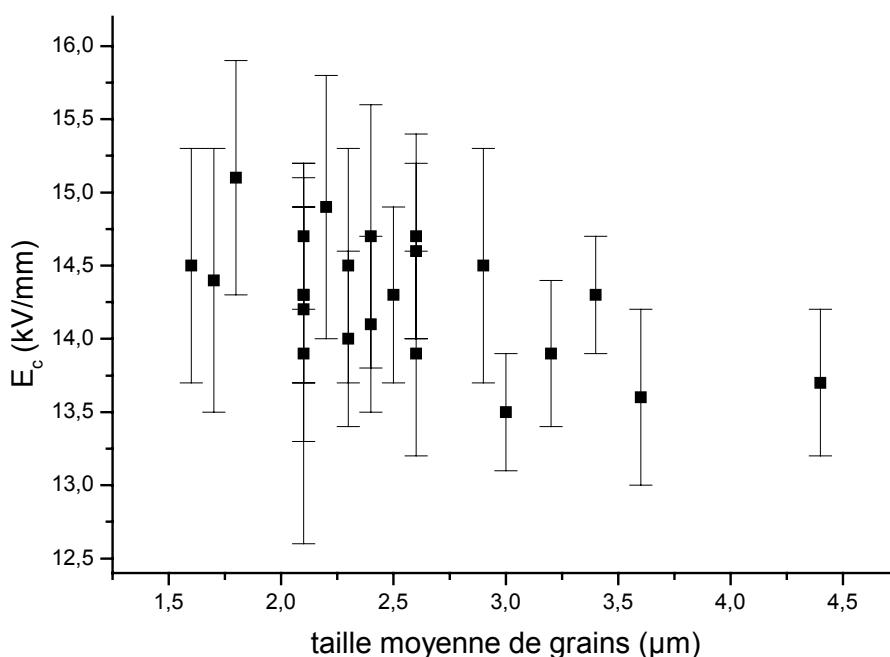


Figure 2-23 : évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la taille moyenne de grains

La Figure 2-23 permet de constater que la valeur moyenne de la rigidité diélectrique a tendance à diminuer légèrement lorsque la taille de grains augmente. Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, la taille de grains n'est pas le seul paramètre à varier. L'état de cristallisation et la quantité de la phase intergranulaire en particulier peuvent varier de manière importante d'un matériau à l'autre. C'est pourquoi, afin de rendre plus lisible ce genre de représentation et de séparer les effets dus à la taille de grains d'une part et à la phase intergranulaire d'autre part, nous représenterons l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la taille de grains pour trois classes de matériaux déterminées à partir de leur richesse en phase vitreuse. Pour ce faire, nous allons considérer le coefficient de verre calculé dans le § II.3.3.a qui permet de rendre compte de la proportion de phase vitreuse par rapport à toutes les phases cristallisées (alumine, spinelle et anorthite). On peut ainsi dégager trois classes de matériaux :

- ceux riches en verre : coeff. verre > 7, matériaux 2, 4, 8 ;
- ceux contenant une quantité intermédiaire de verre : $5 < \text{coeff. verre} < 7$, matériaux 1, 12, 13, 17, 18, 19, 23, 24, 26, 29 ;
- ceux pauvres en verre : coeff. verre < 5 : matériaux 3, 20, 21.

L'évolution de la rigidité diélectrique avec la taille de grains pour les trois classes de matériaux décrites précédemment est présentée sur la Figure 2-24 (seuls les matériaux dont la phase secondaire a été caractérisée sont représentés).

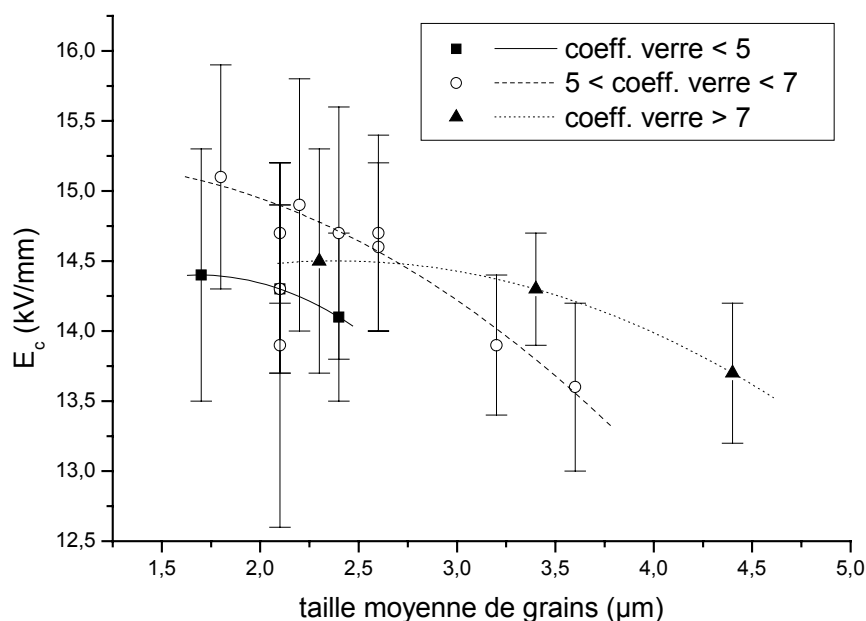


Figure 2-24 : évolution de la rigidité diélectrique à température ambiante en fonction de la taille de grains pour les matériaux classés selon la quantité de verre contenue

Cette représentation par classe selon la quantité de phase vitreuse contenue permet de constater que la tendance observée sur la Figure 2-23 est confirmée lorsque l'on considère des matériaux avec des quantités de verre assez proches : la rigidité diélectrique diminue lorsque la taille de grains augmente. Toutefois, certains matériaux se démarquent de cette évolution globale. En effet, le matériau 1 et dans une moindre mesure le matériau 17 présentent des valeurs de rigidité diélectriques inférieures à celles escomptées. L'écart-type associé à la valeur moyenne de la rigidité diélectrique du matériau 1 est élevé (1,3 kV/mm, ce qui représente pratiquement 10 % de la valeur moyenne), ce qui peut expliquer cette valeur de rigidité plus faible. Cet écart-type important peut être dû à des défauts importants dans la structure du matériau que nous n'aurions pas remarqué lors de sa caractérisation microstructurale.

D'après la Figure 2-24, il apparaît que les matériaux les plus pauvres en verre sont ceux qui, à taille de grains équivalente, présentent la plus faible résistance au claquage diélectrique à température ambiante. Les rigidités diélectriques les plus élevées sont associées aux matériaux présentant une quantité intermédiaire de verre. Par contre, il semble que ce soit les matériaux très vitreux qui se montrent les plus performants lorsque la taille de grains augmente. En effet, lorsque celle-ci dépasse 3 µm, ce sont ces matériaux qui présentent la rigidité diélectrique la plus élevée. L'évolution avec la taille de grains de la rigidité est comparable dans le cas des matériaux très peu vitreux et ceux contenant une quantité de verre intermédiaire. En effet, les courbes de tendance sont parallèles.

L'étude de l'influence de la nature des phases cristallisées sur la rigidité diélectrique à température ambiante n'est pas rendue aisée par la faible variation du taux de spinelle dans les différents matériaux et l'absence de la phase anorthite dans la majorité des matériaux suffisamment densifiés. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cette phase n'est présente que dans les matériaux frittés à basse température (sauf dans le cas des matériaux riches en ajouts dans lesquels cette phase est présente même à plus haute température) donc susceptibles d'être trop poreux pour être considérés dans ce paragraphe. Parmi les matériaux contenant une quantité intermédiaire de verre ($5 < \text{coeff. verre} < 7$), seul le matériau 26 présente des cristaux d'anorthite au sein de la phase intergranulaire. Si l'on compare sa rigidité diélectrique à celles des matériaux de la même classe et de taille de grains comparable (Tableau 2-15), on peut remarquer que la présence d'anorthite dans la phase intergranulaire ne semble conduire qu'à une légère augmentation de rigidité qui reste cependant très inférieure aux écarts-type associés aux valeurs moyennes. Il est donc difficile de conclure quant à l'influence de la nature des phases cristallisées sur la rigidité diélectrique à température ambiante.

Matériau	Taille de grains (μm)	Fraction massique d'anorthite (%)	E_c (kV/mm)
1	2,1	0	$13,9 \pm 1,3$
17	2,1	0	$14,3 \pm 0,6$
23	2,1	0	$14,7 \pm 0,5$
26	2,2	6,4	$14,9 \pm 0,9$

Tableau 2-15 : influence de l'anorthite sur la rigidité diélectrique à température ambiante

IV.2.1. Conclusion sur l'influence de la microstructure sur la rigidité diélectrique à température ambiante

L'analyse des relations entre la microstructure et la rigidité diélectrique a permis de mettre en évidence l'impact important de la taille moyenne de grains et de la quantité de verre sur la résistance au claquage diélectrique à 25°C. En effet, la rigidité diélectrique augmente lorsque la taille de grains diminue et que le matériau présente une quantité de verre intermédiaire. L'influence de la nature des phases cristallisées n'est pas aussi flagrante, il semble cependant que la présence d'anorthite conduise à un léger accroissement de la rigidité diélectrique à température ambiante.

Ces critères correspondent en fait à la densité d'interfaces dans les matériaux, que l'on peut tenter de relier aux valeurs de rigidité.

En effet, la taille de grains dont l'augmentation n'est pas favorable à la tenue au claquage est directement liée à cette densité, ceci quelle que soit la composition de la phase intergranulaire. Plus la taille de grains augmente, plus la densité d'interfaces diminue.

La nature de la phase intergranulaire joue également un rôle sur la densité d'interfaces et on peut émettre l'hypothèse selon laquelle à taille de grains égale, ce sont les matériaux qui

présentent du verre et des cristaux qui sont les plus riches en interfaces (on a alors des interfaces nombreuses et de différentes natures), puis viennent ceux qui ont le plus d'anorthite (on a vu par microscopie électronique en transmission que les grains d'anorthite sont disposés en chapelets aux joints de grains ou remplissent des points triples, mais ne sont pas noyés dans une phase vitreuse). Enfin, les plus pauvres en interfaces seraient les matériaux dont la phase intergranulaire est très vitreuse, la phase se répartissant dans des poches, des points triples et aux joints de grains.

Les interfaces (entre le verre et les cristaux de phase secondaire, entre le verre et les grains d'alumine, entre les différents cristaux...) sont connues pour constituer des sites de piégeage pour les charges électriques [3,24,25,26]. En effet, les défauts (linéaires et ponctuels) y sont nombreux et constituent des sites de piégeage profonds pour les charges électriques. De plus, les interfaces mettent en contact deux milieux de permittivité différente ($\epsilon_r=10$ pour l'alumine, $\epsilon_r=7,2$ pour l'anorthite et $\epsilon_r=4-8$ pour la phase vitreuse). Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une différence de permittivité peut conduire à la localisation des porteurs de charge que sont les polarons. Il s'agit dans ce cas d'un piégeage peu profond. On peut ajouter que le désordre cristallographique qui caractérise une phase vitreuse peut également être à l'origine d'un piégeage peu profond.

IV.3. Influence de la composition de la phase intergranulaire sur l'évolution de la rigidité diélectrique avec la température

Comme cela a été montré précédemment, la composition de la phase intergranulaire ne semble pas avoir un effet important sur la rigidité diélectrique à température ambiante. En effet, plus que la nature des interfaces, c'est plutôt leur densité qui semble jouer un rôle important. Cependant, afin d'évaluer l'effet de ces différentes phases sur l'évolution de la rigidité avec la température, les matériaux 26 et 29 ont fait l'objet de mesures en température. Ces deux matériaux ont été sélectionnés car ils présentent les valeurs de rigidité diélectrique les plus élevées à 25°C (14,9 kV/mm pour le 26 et 15,1 kV/mm pour le 29) et une densité d'interfaces relativement proche. En effet, les deux matériaux contiennent une quantité de verre comparable (5,9 pour le 26 et 6,4 pour le 29). Le matériau 29 présente une taille de grains un peu plus faible (1,8 μm) que le matériau 26 (2,2 μm). La présence de cristaux d'anorthite, dont la taille est beaucoup plus faible (< 300 nm) que les grains d'alumine dans le matériau 26 permet d'augmenter la densité d'interfaces. Ces matériaux se différencient donc surtout par la nature des interfaces, en particulier celles entre l'anorthite et les autres phases dans le cas du matériau 26.

L'évolution de la rigidité diélectriques des matériaux 26 et 29 avec la température est présentée sur la Figure 2-25.

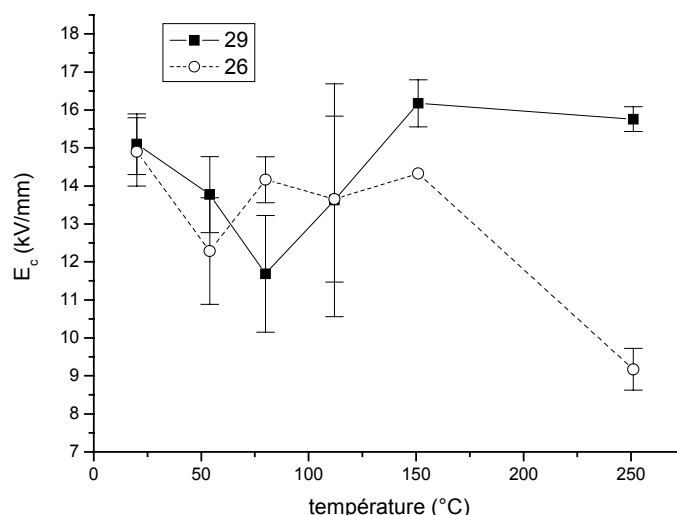


Figure 2-25 : évolution de la rigidité diélectrique des matériaux 26 et 29 avec la température

Les rigidités diélectriques n'évoluent pas de la même façon pour les deux matériaux. Dans le cas du matériau 26, la rigidité diminue lorsque la température est fixée à 50°C, puis augmente de nouveau vers 80°C et se stabilise jusqu'à 150°C. On observe ensuite une chute brutale à 250°C où la rigidité est de 9kV/mm. L'évolution de la rigidité du matériau 29 se différencie par une chute jusqu'à 80°C puis une remontée jusqu'à 150°C, température à laquelle la rigidité se stabilise à une valeur élevée de 16 kV/mm. On observe donc un écart très important entre les deux matériaux à 250°C. Le taux de cristallisation de la phase intergranulaire semble donc jouer un rôle important dans l'évolution de la rigidité diélectrique en température. La présence de cristaux et en particulier d'anorthite dans la phase intergranulaire n'est pas favorable à la tenue au claquage à haute température (250°C). Cette différence de comportement démontre bien l'importance de la nature des interfaces dans les phénomènes de transport de charges et par conséquent sur la rigidité diélectrique.

IV.4. Synthèse sur le rôle de la microstructure dans la résistance au claquage diélectrique

L'étude de l'influence de la microstructure sur la rigidité diélectrique a permis de mettre en évidence le rôle important de la densité d'interfaces. En effet, plus la taille de grains est faible et donc la densité de joints de grains qui lui est associée élevée, plus la rigidité diélectrique est élevée. La présence de phase vitreuse simultanément à celle de cristaux dans la phase secondaire permet également l'augmentation de la densité d'interfaces et par conséquent de la rigidité diélectrique.

La nature des interfaces et donc la profondeur des pièges qui leurs sont associés jouent également un rôle important dans le comportement des matériaux vis-à-vis de la résistance au claquage diélectrique et en particulier à plus haute température. Ainsi, la présence d'une quantité

importante de cristaux, en particulier d'anorthite, dans la phase intergranulaire est à l'origine d'une chute importante de la rigidité diélectrique à haute température.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était la mise en évidence des relations existant entre les conditions d'élaboration et la rigidité diélectrique de matériaux alumineux frittés en phase liquide et donc contenant des phases secondaires. Pour ce faire, nous avons tout d'abord opté pour une méthodologie par plan d'expériences. Cette méthodologie présente l'avantage de pouvoir modéliser certaines réponses (dans notre cas la rigidité diélectrique à température ambiante et la taille moyenne de grains) sur tout le domaine expérimental et donc de fournir, notamment à l'industriel lié à ce travail, un outil permettant l'amélioration de la fiabilité des matériaux ainsi que leur optimisation par une meilleure connaissance de l'influence des fluctuations inhérentes au cycle de fabrication sur les propriétés finales du matériau. Il a ainsi pu être mis en évidence un plateau de hautes valeurs de rigidité diélectrique à température ambiante qui s'étend sur un large domaine de conditions d'élaboration. La rigidité diminuant pour des conditions de fabrication conduisant à des problèmes de frittage : un manque de densification dans le cas d'une température et d'un temps de frittage faibles ou au contraire un surfrittage qui s'accompagne d'un grossissement de grains et dans certains cas d'une dédensification lorsque la température et le temps de palier sont trop élevés.

Toutefois, l'analyse des relations entre les conditions d'élaboration et la rigidité diélectrique ne permet pas d'identifier finement les paramètres menant à une résistance au claquage diélectrique élevée. Cette compréhension passe nécessairement par la mise en évidence, dans un premier temps, des relations entre les conditions d'élaboration et la microstructure des matériaux et, dans un deuxième temps, de l'influence de cette microstructure sur la capacité des matériaux à résister au claquage diélectrique. En effet, les propriétés de transport de charges à l'origine de la résistance au claquage diélectrique dépendent fortement de la microstructure des matériaux.

La microstructure des matériaux, tant du point de vue de la cristallisation de la phase intergranulaire que du point de vue de leur état de densification, est liée aux différents paramètres d'élaboration et en particulier à la teneur en ajouts de frittage. En effet, si la composition de la phase intergranulaire est fixée avant le frittage par la proportion entre les différents ajouts, elle évolue durant le cycle de température du fait de la dissolution d'alumine plus ou moins importante selon les conditions d'élaboration. Ainsi, plus le temps et la température de maintien seront élevés, plus la phase intergranulaire sera riche en alumine. De même, plus la poudre sera fine et pauvre en ajouts, plus la proportion d'alumine dissoute sera élevée. Cet enrichissement en alumine plus ou moins important de la phase intergranulaire a des répercussions sur la cristallisation des

différentes phases du fait du déplacement de la composition dans le diagramme de phases ainsi que sur les mécanismes de densification en modifiant l'équilibre liquide - solide.

La rigidité diélectrique des différents matériaux a été mesurée à température ambiante. Des relations entre les paramètres microstructuraux et la résistance au claquage ont ainsi pu être mis en évidence. Il apparaît ainsi que le paramètre le plus influent est la densité d'interfaces. En effet, plus cette dernière est élevée plus le matériau est résistant au claquage diélectrique. Ce type de microstructure est en particulier obtenu dans le cas de matériaux à grains fins contenant une phase vitreuse suffisamment abondante pour être présente dans l'ensemble des joints de grains et également dans le cas de matériaux présentant une phase intergranulaire partiellement cristallisée contenant des cristaux d'anorthite de plus petite dimension que les grains d'alumine. Ces interfaces constituent des sites de piégeage des charges privilégiés.

La multiplication des interfaces améliore donc la capacité de piégeage des matériaux à température ambiante, ce qui semble augmenter leur résistance au claquage diélectrique. Ce type de microstructure riche en interfaces est obtenu, comme nous l'avons vu dans la partie III, pour des conditions d'élaboration bien précises : l'utilisation d'une poudre fine permet d'obtenir après frittage des grains fins si la température du palier n'est pas trop élevée. Cependant, cette dernière doit être suffisamment haute ($> 1550^{\circ}\text{C}$) pour permettre une bonne densification et la formation d'une phase vitreuse. Une teneur élevée d'ajouts de frittage permet également d'obtenir des matériaux contenant une densité élevée d'interfaces. En effet, dans ce cas la phase intergranulaire est composée de verre et de cristaux d'anorthite, et ce même aux températures élevées permettant une bonne densification des matériaux.

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature de ces pièges (donc de leur profondeur), des mesures de rigidité à plus hautes températures ont été effectuées sur deux matériaux présentant une résistance au claquage à 25°C élevée du fait d'une densité d'interfaces importantes mais se différenciant par la nature de ces interfaces ; l'un des matériaux se démarquant de l'autre par la présence au sein de sa phase intergranulaire de cristaux d'anorthite en plus de la phase vitreuse. Il apparaît ainsi que la présence d'interfaces entre les cristaux d'anorthite et les autres phases semble être à l'origine d'une baisse importante de la rigidité diélectrique à haute température.

Comme l'a montré la simulation du transport de charges dans un isolant soumis à une irradiation électronique (chapitre I), la configuration des pièges présents dans le matériau (en termes de densité et de profondeur) qui dépend de la microstructure, influe sur son comportement lors de l'injection d'électrons et notamment lorsque la température augmente. Le claquage diélectrique résulte de la déstabilisation brutale de la charge d'espace. Il est donc nécessaire, afin

de mieux appréhender les mécanismes permettant, en fonction de la température, de retarder ce phénomène catastrophique, de caractériser expérimentalement le comportement de différents matériaux du point de vue de leur capacité de piégeage. Puis de relier ce comportement aux différentes microstructures (en termes de densité d'interfaces et de profondeur de pièges) et aux valeurs de rigidité diélectrique mesurées à 25°C et à plus haute température. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] D. MATHIEU, R. PHAN-TAN-LUU, M. SERGENT, *Méthodologie de la recherche expérimentale*, cours Université Aix-Marseille, 1999.
 - [2] C. MENGUY, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", *Techniques de l'ingénieur*, D2 310 – genie électrique
 - [3] J. LIEBAULT, J. VALLAYER, D. GOEURIOT, D. TREHEUX, F. THEVENOT, "How the trapping of charges can explain the dielectric breakdown performance of alumina ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 389-397, 2001.
 - [4] X. MEYZA, "Relations microstructure – comportement face à l'injection de charges – rigidité diélectrique pour des aluminés polycristallins, effet de la température et d'un vieillissement thermique", Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 2003.
 - [5] P. SVANCAREK, D. GALUSEK, C. CALVERT, F. LOUGHRAN, A. BROWN, R. BRYDSON, F. RILEY, "A comparison of the microstructure and mechanical properties of two liquid phase sintered aluminas containing different molar ratios of calcia-silica sintering additives", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3453-3463, 2004.
 - [6] R. BRYDSON, S.-C. CHEN, F. L. RILEY, S. J. MILNE, "Microstructure and chemistry of intergranular glassy films in liquid-phase-sintered alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [2], 369-379, 1998.
 - [7] A. H. DE AZA, J. E. IGLESIAS, P. PENA, S. DE AZA, "Ternary System Al_2O_3 -MgO-CaO : II, phase relationships in the subsystem Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - CaAl_4O_7 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [4], 919-927, 2000.
 - [8] E.M. LEVIN, C.R. ROBBINS, H.F. McMURDIE, "Phase diagrams for ceramists", *The American Ceramic Society Inc.*, 1964 (1st ed.)
 - [9] B. A. VASQUEZ, A. CABALLERO, P. PENA, "Quaternary system Al_2O_3 -CaO-MgO- SiO_2 : I, study of the Crystallisation volume of Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [12], 2195-2199, 2003.
 - [10] R. GERMAN, *Sintering theory and practice*. Wiley : Interscience, 1996
 - [11] D. BERNACHE-ASSOLANT, *Chimie-physique du frittage*, HERMES ed., 1993
 - [12] J. LIEBAULT, "Comportement d'aluminés face à l'injection de charges – Relations microstructure – claquage diélectrique – mesure des charges d'influence (méthode SEMM)", Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, 1999.
 - [13] S.-H. LEE, D.-Y. KIM, N. M. HWANG, "Effect of anorthite liquid on the abnormal grain growth of alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 317-321, 2002.
 - [14] C. W. PARK, D. Y. YOON, "Effect of SiO_2 , CaO, and MgO additions on the grain growth of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10], 2605-2609, 2000.
 - [15] C. W. PARK, D. Y. YOON, "Abnormal grain growth in alumina with anorthite liquid and the effect of MgO addition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [6], 1585-1593, 2002.

- [16] B.-K. KIM, S.-H. HONG, S.-H. LEE, D.-Y. KIM, "Alternative explanation for the role of magnesia in the sintering of alumina containing small amounts of liquid phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [4], 634-639, 2003.
- [17] H. SONG, R. L. COBLE, "Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7], 2077-2085, 1990.
- [18] A. SI AHMED, J. KANSY, K. ZARBOUT, G. MOYA, J. LIEBAULT, D. GOEURIOT, "Microstructural origin of the dielectric breakdown strength in alumina : a study by positron lifetime spectroscopy", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2813-2816, 2005.
- [19] C. T. MORSE, G. J. HILL, "The electrical strength of alumina : the effect of porosity", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **18**, 23-35, 1970.
- [20] R. GERSON, T. MARSHALL, "Dielectric breakdown of porous ceramics", *J. Appl. Phys.*, **30** [11], 1650-1653, 1959.
- [21] Z. SUO, "Models for breakdown-resistant dielectric and ferroelectric ceramics", *J. Mech. Phys. Solids*, **41** [7], 1155-1176, 1993.
- [22] A. PEDERSON, G. C. CRICHTON, I. W. McALLISTER, "PD-related stresses in the bulk dielectric for ellipsoidal voids", *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Proc. IEEE Annual Report*, 79-84, 1994.
- [23] J. M. WETZER, J. M. KENNEDY, E. H. .R. GAXIOLA, "A time resolved study of the physical process governing void discharges discharges", *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Proc. IEEE Annual Report*, 85-90, 1994.
- [24] J. KOLK, E. L. HEASELL, "A study of charge trapping in the Al-Al₂O₃-Si MIS system", *Solid-State Electronics*, **23**, 101-107, 1980.
- [25] J. VALLAYER, C. JARDIN, D. TREHEUX, " Optical and dielectric behaviors of alumina after an electromagnetic irradiation", *Opt. Mat.*, **16**, 329-333, 2001.
- [26] S. V. NIKIFOROV, I. I. MILMAN, V. S. KORTOV, "Thermal and optical ionisation of F-centers in the luminescence mechanism of anion-defective corundum crystals", *Rad. Meas.*, **33**, 547-551, 2001.

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU TRANSPORT ET DU PIEGEAGE DES CHARGES

I. INTRODUCTION

Le chapitre précédent a mis en évidence des corrélations entre la microstructure des matériaux et leur capacité à résister au claquage diélectrique à 25°C mais également à plus haute température. Il a ainsi été montré qu'une microstructure correspondant à une densité d'interfaces élevée conduisait à une rigidité diélectrique élevée à température ambiante. A plus haute température, une phase intergranulaire vitreuse est bénéfique à la tenue au claquage.

Le claquage diélectrique résultant de la déstabilisation brutale des charges piégées dans le matériau [1,2,3], nous nous sommes intéressés à la caractérisation expérimentale du transport et du piégeage des charges dans les matériaux considérés dans ce travail, en fonction de leur microstructure et pour différentes températures. Cette caractérisation a été réalisée par les méthodes *ICM* (Induced Current Method) et *SEMME* (Scanning Electron Microscopy Mirror Effect) qui permettent de déterminer la capacité d'un matériau à stabiliser les charges, ou au contraire à les écouler.

Après avoir présenté les principes et les intérêts de ces méthodes, nous exploiterons les résultats obtenus à l'aide de la simulation du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique présentée dans le chapitre 1. Les corrélations entre la microstructure des matériaux et leur comportement en piégeage ainsi établies seront mises à profit pour interpréter les relations entre la microstructure et la rigidité diélectrique des matériaux. Ceci nous conduira à déterminer, en fonction de la température, les mécanismes de résistance au claquage diélectrique qui pourront être favorisés par le choix d'une microstructure donnée.

II. TECHNIQUE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

De nombreuses méthodes ont été développées afin d'étudier les phénomènes d'injection de charges dans les isolants et de caractériser la charge d'espace [4]. Parmi celles-ci, on peut citer les techniques permettant la détermination de la distribution volumique de charge. Ces méthodes sont basées sur la mesure du courant créé par le déplacement des charges consécutif à la propagation d'une onde (qui peut être thermique ou acoustique). Dans le cas d'une onde thermique, on peut par exemple citer l'impulsion thermique développée par COLLINS [5], la modulation d'impulsion laser (LIMM) [6] ou encore l'onde thermique développée par TOUREILLE

[7]. Dans le cas d'une onde acoustique, il s'agit de la méthode de l'onde de pression [8,9] et de la méthode électro-acoustique pulsée [10].

D'autres techniques permettant l'étude des charges dans les isolants sont basées sur les mesures de potentiel de surface ou de ses conséquences [11,12,13]. C'est notamment le cas de la méthode miroir présentée dans cette partie.

II.1. Principe et intérêts des méthodes *ICM* et *SEMME*

Les méthodes *ICM* et *SEMME* ont été développées à la fin des années 1990 [14,15,16,17]. Elles permettent, à l'aide d'un microscope électronique à balayage, de caractériser le comportement des isolants face à une irradiation électronique. Pour cela, le microscope est muni d'un dispositif spécial composé d'un boîtier de déviation de faisceau (Beam Blanking Unit) qui permet de contrôler la durée de l'irradiation et d'une platine porte-échantillon chauffante conductrice reliée à la masse via un picoampèremètre (Figure 3-1).

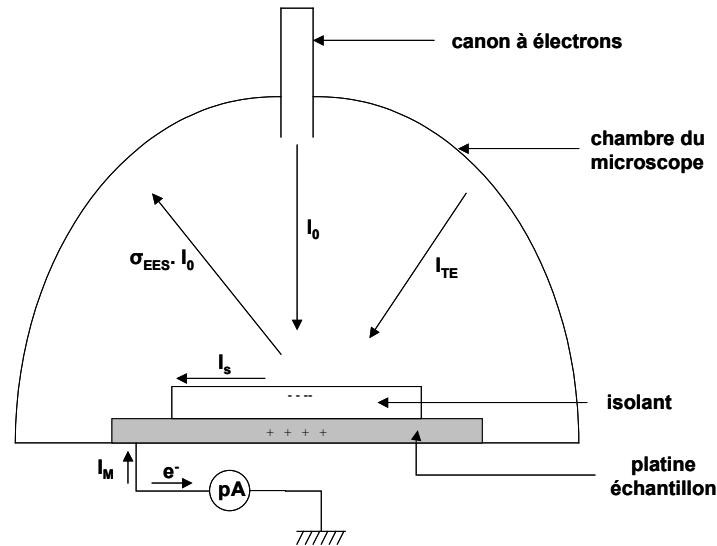


Figure 3-1 dispositif expérimental des méthodes *ICM* et *SEMME* (cas d'une génération d'une charge négative sous la surface irradiée – $\sigma_{EES} < 1$)

La première étape consiste en l'injection d'électrons au sein de l'échantillon avec une énergie incidente E_0 telle que le rendement d'émission électronique σ_{EES} soit inférieur à 1. La charge implantée, qui est dans ce cas négative, induit un champ électrique et un potentiel de surface qui participent d'une part, à la régulation du comportement de l'isolant face à l'injection de charges et d'autre part, au courant d'électrons entre la platine et la masse (d'intensité I_M). A la suite de cette injection, le canon à électrons est utilisé comme une sonde électrostatique. La tension d'accélération E_i des électrons incidents est inférieure au potentiel de surface V_0 produit par les charges préalablement stabilisées au cours de l'injection. C'est lors de cette observation post-injection que l'on peut observer dans certains cas (si des charges sont restées stabilisées

sous le faisceau) l'effet miroir dont l'analyse permet de déterminer la quantité de charges stabilisées et la manière dont elles sont distribuées.

Cette technique requiert une préparation minutieuse des échantillons afin de minimiser les effets de surface (influence de la couche de contamination, de la rugosité, des contraintes résiduelles,...) et d'améliorer la reproductibilité des mesures (échantillon sous forme d'une pastille à face strictement parallèles).

II.1.1. Courant de masse (Méthode ICM)

Les charges injectées et générées au sein de l'isolant pendant l'irradiation électronique (Figure 3-1) induisent par influence un courant d'électrons entre la platine conductrice et la masse. Ce courant, appelé courant de masse ou courant d'influence, est mesuré par le picoampèremètre. Il est très sensible aux caractéristiques de l'isolant et est fonction :

- de l'intensité I_0 du faisceau incident ;
- de l'intensité $\sigma_{EES} \cdot I_0$ de l'émission électronique. Elle correspond à l'émission d'électrons depuis l'isolant : rétrodiffusion des électrons incidents et émission d'électrons secondaires ;
- de l'intensité du faisceau des électrons tertiaires I_{TE} . Celui-ci est constitué d'une partie des électrons émis par l'échantillon qui interagissent avec la chambre du microscope, et qui irradient à nouveau le matériau. L'intensité de ce courant, dans le cas où le rendement d'émission secondaire est élevé, peut se révéler non négligeable [18,19,20] ;
- du courant de polarisation I_P correspondant au flux de charges générés au sein de l'isolant ;
- de l'intensité du courant I_s à la surface de l'isolant. Ce courant peut être très influencé par la couche de contamination en surface (augmentation de la conductivité électrique [21,22]) et par les phénomènes d'ionisation à l'interface vide/isolant induits au cours de l'injection [23,24,25].

L'intensité du courant de masse I_M mesurée entre le porte-échantillon métallique et la masse s'écrit :

$$I_M = (1 - \sigma_{EES}) \cdot I_0 + I_{TE} = I_P + I_{TE} + I_S \quad \text{équation 3-1}$$

Comme nous venons de l'évoquer, les courant de surface, mais également le courant dû aux électrons tertiaires, peuvent perturber la mesure en masquant la composante dépendant de la variation de la charge d'espace. Afin de s'affranchir de ces deux courants, le dispositif expérimental original a été modifié par l'ajout d'une cloche métallique reliée à la masse , et percée en son centre (trou de 5 mm de diamètre). Ainsi les électrons tertiaires n'irradient plus l'échantillon et la platine porte-échantillon, mais sont directement conduits à la masse. De plus, la cloche est en

contact avec l'échantillon tout autour de la zone irradiée de sorte que les électrons évacués par la surface de l'échantillon sont également dirigés directement vers la masse. Ce dispositif modifié est représenté sur la Figure 3-2.

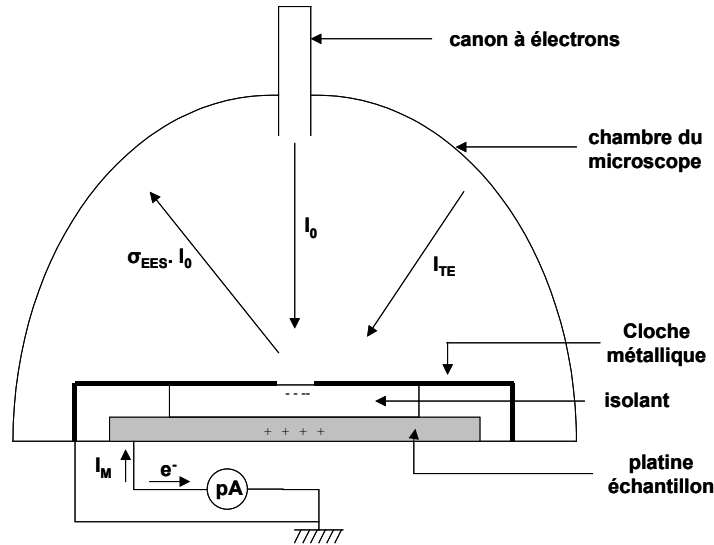


Figure 3-2 modification du dispositif expérimental par l'ajout d'une cloche métallique

Avec ce nouveau dispositif, l'intensité I_M du courant de masse s'écrit :

$$I_M = (1 - \sigma_{EES}) \cdot I_0 - I_S = I_P \quad \text{équation 3-2}$$

II.1.2. Evolution de la charge au sein de l'isolant lors de l'injection d'électron

Si une charge Q_M est injectée et générée au sein de l'isolant, elle produit sur l'ensemble des pièces polaires du microscope une charge d'influence Q_{in} telle que :

$$Q_{in} = K \cdot Q_M \quad \text{équation 3-3}$$

avec K un facteur électrostatique d'influence qui dépend de l'épaisseur, de la permittivité diélectrique de l'isolant, et des caractéristiques de la chambre du microscope [26,27,28].

La variation de la quantité de charges distribuées au sein de l'isolant au temps t est proportionnelle à l'intensité $I_M(t)$ du courant de masse :

$$I_M(t) = K \cdot \frac{dQ_M}{dt} \quad \text{équation 3-4}$$

Dans le cas du dispositif non modifié (Figure 3-1), les parois métalliques du microscope sont suffisamment éloignées de la zone chargée pour considérer que la totalité de la charge d'influence se situe dans le porte-échantillon. Le facteur d'influence K est alors pris égal à 1.

En revanche, dans le cas du dispositif modifié (Figure 3-2), la charge d'influence est distribuée entre le porte-échantillon et la cloche métallique ajoutée qui est située très près de l'isolant (Figure 3-3).

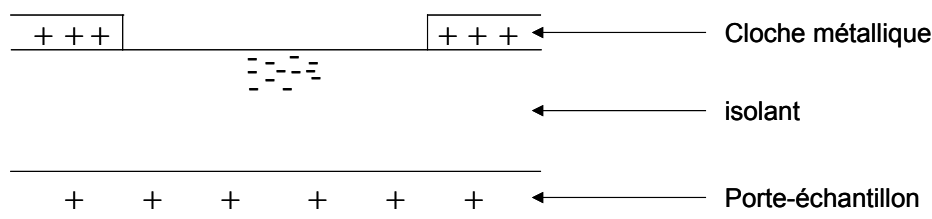


Figure 3-3 : schéma de la répartition de la charge d'influence entre le porte-échantillon et la cloche métallique dans le cas du dispositif modifié

Dans ce cas, le coefficient d'influence K est nettement inférieur à 1. On peut supposer que, compte tenu de la géométrie du dispositif, les charges se répartissent à part à peu près égale entre le support et la cloche métallique. K est alors proche de 0,5.

II.1.3. Analyse de l'effet miroir : répartition et quantité Q_p de charges piégées stabilisées après une injection d'électrons (Méthode SEMME)

Après l'injection, certaines charges implantées peuvent disparaître par émission secondaire, recombinaison ou du fait de la conduction de surface. Le potentiel de surface évolue de ce fait, et tend vers une valeur qui est représentative de la quantité Q_p de charges piégées stabilisées.

L'observation post-injection de la surface de l'isolant à faible tension d'accélération (de 100 eV à quelques keV) conduit à l'observation de l'effet miroir. Celui-ci résulte de la déflexion des électrons incidents par le champ de potentiel régnant au voisinage de la surface de l'isolant (Figure 3-4).

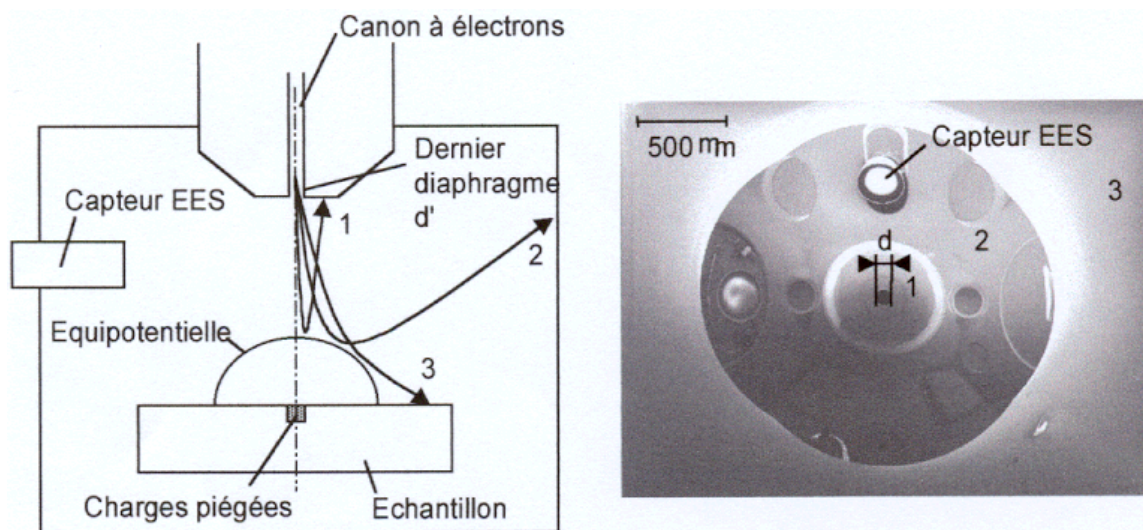


Figure 3-4 : déviation des trajectoires des électrons incidents et image miroir qui en résulte

Pour des trajectoires s'écartant de la normale (trajectoire de type 3), les électrons vont être faiblement déviés et vont atteindre la surface de l'échantillon. Pour des trajectoires de type 2, les électrons sont fortement déviés et vont frapper la paroi de la chambre du microscope. Pour un angle d'incidence α très faible, les électrons sont directement réfléchis vers la colonne (trajectoire

de type 1) et ne peuvent participer à la formation de l'image. Le disque sombre de diamètre d observé au centre de l'image miroir correspond à l'image du dernier diaphragme de la colonne.

En faisant l'hypothèse que les charges sont réparties de façon ponctuelle, le diamètre d (en μm) du diaphragme observé au centre de l'image miroir peut être exprimé en fonction de V_i , la tension d'accélération du faisceau incident (en eV) :

$$\frac{1}{d} = \left(\frac{4L}{d'} \cdot \frac{1}{A_\infty Q_p} \right) \cdot V_i = \alpha \cdot V_i \quad \text{équation 3-5}$$

Le terme entre parenthèses est une constante α qui dépend :

- du microscope : d' est le diamètre du diaphragme de sortie du canon à électrons en mm ;
- des conditions de focalisation du faisceau d'électrons : L est la distance de focalisation en mm ;
- des propriétés du diélectrique : $A_\infty = \frac{1}{2\pi\epsilon_0(\epsilon_r + 1)}$ où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité diélectrique du vide et de l'isolant ;
- de la quantité de charges piégées stabilisées Q_p .

La mesure de d pour des tensions d'accélération V_i croissantes permet de tracer la courbe miroir (équation 3-5, Figure 3-5).

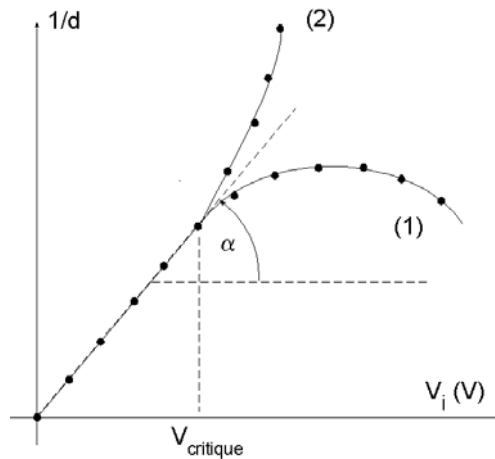


Figure 3-5 : représentation schématique d'une courbe miroir – (1) pour une distribution des charges en surface – (2) pour une distribution des charges en volume [29]

Si V_i est inférieure à $V_{critique}$ l'évolution de la courbe miroir est linéaire : l'approximation d'une distribution ponctuelle des charges est acceptable et Q_p est déduite de la pente α (équation 3-5). Lorsque la tension d'accélération devient supérieure à $V_{critique}$ l'évolution de la courbe miroir n'est plus linéaire : l'approximation d'une répartition ponctuelle n'est plus vérifiée et les équipotentielles sont déformées au fur et à mesure que l'on se rapproche de la charge d'espace. ATTARD *et al.* [29] ont ainsi démontré qu'une courbe de type 1 correspondait à une répartition des charges en

surface alors qu'une courbe de type 2 résultait d'une répartition en volume pour des matériaux isotropes.

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont des pastilles d'épaisseur approximative 3 mm dont les faces sont strictement parallèles. La surface qui doit être irradiée subit un polissage (jusqu'à une granulométrie de 3 μm). Un recuit à 1000°C pendant 120 min permet de relaxer les contraintes résiduelles dues au polissage. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'alcool puis étuvés in-situ dans la chambre du microscope pendant 3 heures minimum à 100°C. Après chaque séance d'essais, ils sont recuits pendant 1 heure à 500°C afin d'éliminer les charges résiduelles piégées au cours des différentes irradiations.

II.2.2. Conditions d'injection

Le temps d'injection est de 100 ms. Les électrons sont injectés avec une énergie E_0 de 30 keV par un faisceau normal à la surface de l'échantillon d'intensité I_0 . En faisant varier la distance entre le canon et la surface de l'échantillon il est possible de jouer sur la focalisation du faisceau et ainsi d'avoir des informations plus ou moins sensibles aux variations locales de microstructure. Dans le cadre de ce travail, dans lequel nous nous intéressons à l'impact de la microstructure moyenne sur le comportement des matériaux face à l'injection de charges, nous avons choisi d'utiliser un faisceau défocalisé. Les caractéristiques du faisceau utilisé sont présentées dans le Tableau 3-1.

La quantité de charges injectées pendant une injection est égale à :

$$Q_i = \int_{t=0}^{t=100\text{ms}} I_0 \cdot dt \quad (\text{pC}) \quad \text{équation 3-6}$$

E_0 (keV)	I_0 (pA)	Q_i (pC)	taille du spot Φ (μm)	densité de courant j_0 (10^{-5} A/cm^2)
30	3000	300	50	15

Tableau 3-1 : caractéristiques du faisceau d'électrons utilisé

Les conditions de focalisation utilisées conduisent à une taille de spot de 50 μm , ce qui est largement supérieur à la taille de grains des matériaux considérés dans ce travail (max. 5 μm). Les résultats obtenus présentent de ce fait une bonne reproductibilité et rendent compte de l'influence des paramètres microstructuraux moyens (taille moyenne de grains et phase intergranulaire).

Le comportement moyen d'un isolant est généralement déterminé à partir de cinq injections réalisées en différents endroits de la surface, suffisamment éloignés les uns des autres.

III. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE COMPORTEMENT FACE A L'INJECTION DE CHARGES ET SON EVOLUTION AVEC LA TEMPERATURE

Parmi l'ensemble des matériaux considérés dans ce travail, quatre ont été sélectionnés pour faire l'objet d'une caractérisation par la méthode *SEMME*. Leurs caractéristiques microstructurales ainsi que leur rigidité diélectrique E_c à 25°C sont rappelées dans le Tableau 3-2.

matériau	microstructure					E _c 25°C (kV/mm)
	taille moyenne de grains (µm)	coef. Verre	taux de cristallisation (%)	Fraction massique (%)		
				CaAl ₂ Si ₂ O ₈	MgAl ₂ O ₄	
4	3,4	8	23,1	0	2,1	14,3 ± 0,4
17	2,1	6,1	32,9	0	2,7	14,3 ± 0,6
29	1,8	6,5	28,1	0	2,3	15,1 ± 0,8
26	2,2	5,9	71,2	6,4	4,7	14,9 ± 0,9

Tableau 3-2 : paramètres microstructuraux et rigidité diélectrique E_c à 25°C des matériaux considérés dans cette étude

Les matériaux 4, 17 et 29 se différencient par une taille de grains décroissante. La phase intergranulaire du matériau 26 est, contrairement à celle des autres, majoritairement cristallisée. Les matériaux 26 et 29 sont ceux qui présentent, parmi l'ensemble des matériaux considérés dans ce travail, la meilleure résistance au claquage diélectrique à 25°C.

III.1. Analyse de l'effet miroir : détermination de la quantité de charges stabilisées

L'analyse de l'effet miroir permet de déterminer la quantité de charges piégées qui restent stabilisées après l'irradiation électronique (Q_P) et la manière dont elles sont distribuées. Cette quantité rend compte de la capacité du matériau à piéger durablement les charges.

Les courbes miroir obtenues pour le matériau 17 sont présentées, à titre d'exemple sur la Figure 3-6.

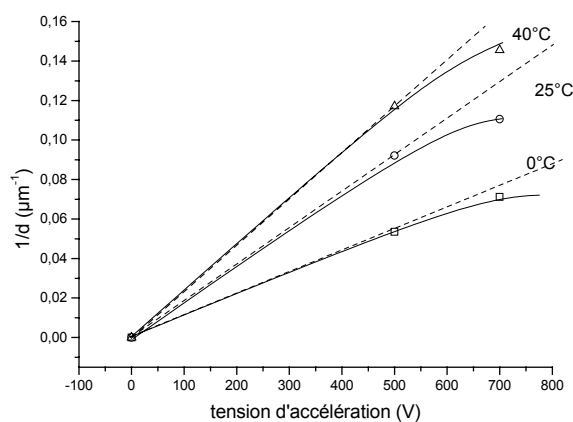


Figure 3-6 : analyse de l'effet miroir pour différentes températures

Lorsque la tension d'accélération d'observation dépasse $V_{critique}$, l'approximation ponctuelle n'est plus vérifiée et les courbes sont dans ce cas de type 1 (Figure 3-5) : les charges stabilisées se répartissent préférentiellement en surface. Ceci va dans le sens des résultats obtenus par simulation présentés dans la chapitre 1 qui montrent que la majorité des charges est distribuée entre la surface et 1 μm de profondeur.

La pente de ces courbes augmente avec la température, ce qui signifie que la quantité de charges stabilisées Q_P diminue.

III.1.1. Quantité de charges stabilisées Q_P à température ambiante (25°C)

Les quantités de charges piégées stabilisées Q_P à température ambiante pour les matériaux sélectionnés sont présentées dans le Tableau 3-3.

Matériau	Q_P (pC)
4	15
17	34
29	44
26	47

Tableau 3-3 : quantité de charges stabilisées Q_P après l'injection à 25°C

Comme nous l'avons vu dans les précédents chapitres, la capacité de piégeage d'un matériau dépend de la configuration des pièges (densité et profondeur) qu'il contient. Les nombreuses interfaces contenues dans ces matériaux constituent, du fait des variations de permittivité diélectrique qu'elles engendrent, des sites privilégiés pour le piégeage des charges. Une partie de ces interfaces est située aux joints de grains, entre la phase intergranulaire et les grains d'alumine. Plus la taille moyenne des grains est faible, plus la densité de joints de grains est élevée, donc la densité d'interfaces. Afin de vérifier le rôle joué par la densité de joints de grains sur la capacité des matériaux à piéger les charges à température ambiante, l'évolution de la quantité de charges piégées stabilisées après l'injection Q_P en fonction de la taille moyenne de grains pour les quatre matériaux sélectionnés est représentée sur la Figure 3-7.

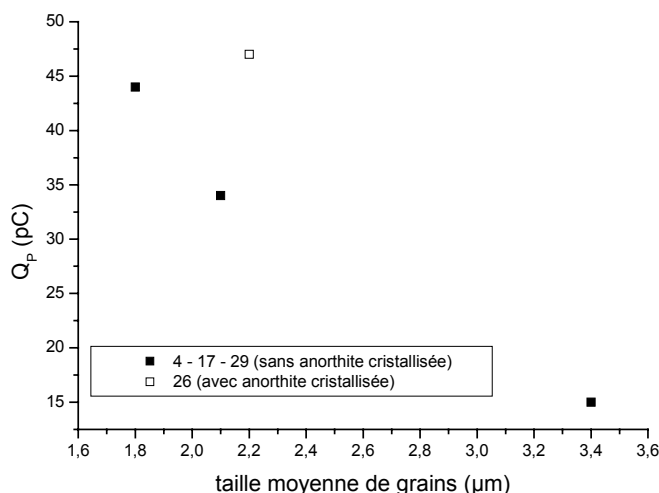


Figure 3-7 : évolution de la quantité de charges stabilisées après injection Q_p en fonction de la taille moyenne de grains à température ambiante

L'analyse de la Figure 3-7 met en évidence le rôle des interfaces situées aux joints de grains sur le piégeage des charges. En effet, si l'on excepte le matériau 26 dont la phase intergranulaire est très différente de celle des trois autres matériaux, notamment du fait d'un taux de cristallisation beaucoup plus élevé, on constate que la quantité de charges stabilisées Q_p diminue lorsque la taille de grains augmente, donc que la densité d'interfaces diminue.

La présence dans la phase intergranulaire de différentes phases cristallisées (spinelle et anorthite) est également à l'origine de la création d'interfaces supplémentaires. Comme cela a été montré dans la chapitre 2, le taux de cristallisation de la phase spinelle ne varie que très peu entre les différents matériaux. Seul le taux de cristallisation de l'anorthite est différent selon le matériau considéré. Ainsi, parmi les quatre matériaux choisis pour étude par la méthode *SEMME*, seul le matériau 26 présente un taux d'anorthite non nul. Or, d'après la Figure 3-7, ce matériau présente une quantité de charges stabilisées Q_p à 25°C supérieure à celle de tous les autres malgré une taille moyenne de grains supérieure à deux d'entre eux (17 et 29). Cette meilleure capacité à piéger les charges à température ambiante peut donc être attribuée aux interfaces introduites par la présence d'anorthite aux joints de grains.

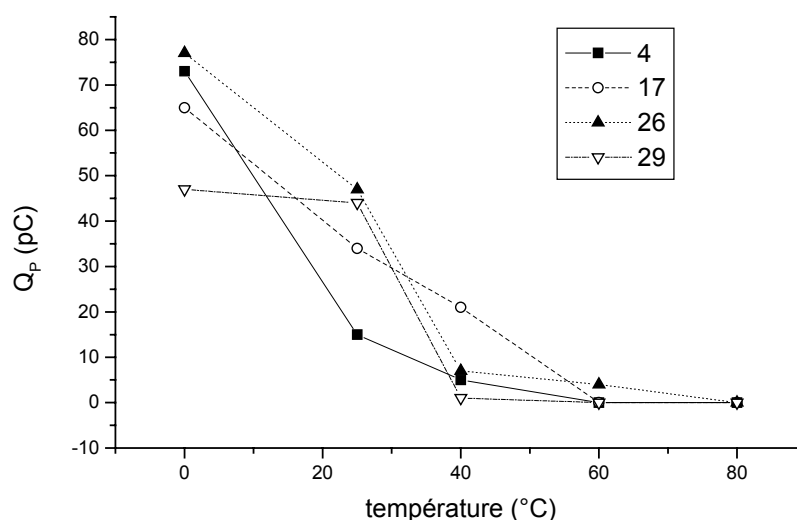
III.1.2. Evolution en fonction de la température de la quantité de charges stabilisées Q_p

Comme nous venons de le voir, les interfaces situées aux joints de grains, sont en grande partie responsables du piégeage des charges et de l'effet miroir. Ces interfaces sont de plusieurs natures. Afin d'étudier la profondeur de ces différents sites de piégeage, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la quantité de charges stabilisées Q_p en fonction de la température (Tableau 3-4).

température (°C)	4	17	26	29
0	73	65	77	47
25	15	34	47	44
40	5	21	7	1
60	0 (pas de miroir)	0 (pas de miroir)	4	0 (pas de miroir)
80	0 (pas de miroir)	0 (pas de miroir)	0 (pas de miroir)	0 (pas de miroir)

Tableau 3-4 : Quantité de charges piégées stabilisées après injection Q_p à différentes températures

L'évolution de Q_p en fonction de la température pour les quatre matériaux est présentée sur la Figure 3-8.

Figure 3-8 : évolution de la quantité de charges stabilisées après injection Q_p en fonction de la température

L'analyse de la Figure 3-8 met en évidence l'effet important de la température sur le piégeage des charges au sein des isolants. En effet, dès lors que la température augmente, on constate une diminution de la quantité de charges stabilisées Q_p , et ce dès 40°C pour l'ensemble des matériaux. A 60°C, il n'y a quasiment plus aucune charges stabilisées (sauf pour le matériau 26) et à 80°C et au-delà, l'effet miroir n'est plus observable pour aucun des matériaux.

L'augmentation de la température conduit à la diminution de la profondeur effective des pièges (cf. chapitre I). Plus la température est élevée, moins l'énergie nécessaire au dépiégeage est importante et moins le matériau est capable de stabiliser les charges.

La complexité des matériaux étudiés notamment au niveau de la structure des joints de grains ne nous permet pas d'établir des corrélations strictes entre cette dernière et la capacité des matériaux à stabiliser les charges, cependant des tendances fortes se dégagent. Ainsi, les pièges liés à la présence d'anorthite dans la phase intergranulaire semblent être plus profonds que ceux apportés par la phase vitreuse. Le matériau 26, dont la phase intergranulaire est cristallisée à 71,2 % (du fait de la présence d'anorthite) est en effet le seul pour lequel l'effet miroir est encore observable à 60°C.

La phase vitreuse, lorsque la température augmente, semble améliorer l'écoulement des charges dans le matériau. En effet, le désordre atomique introduit par cette phase crée des états électroniques localisés dans les « queues » de bandes (états d'Anderson, Figure 3-9) qui peuvent donner lieu à des phénomènes de conduction des charges activés thermiquement.

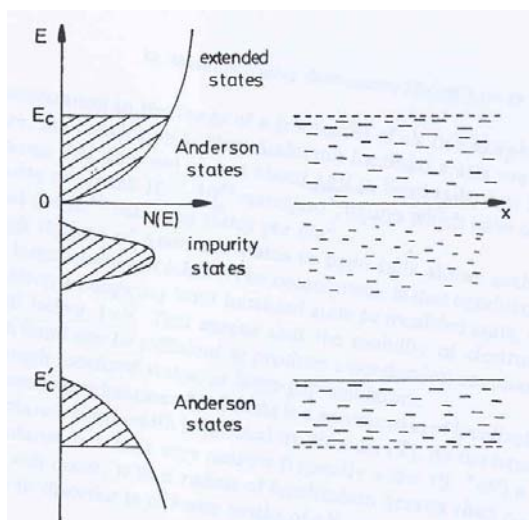


Figure 3-9 : modification de la structure de bande par la présence de désordre, les états localisés (états d'Anderson) sont situés dans les queues de bandes (zones hachurées) [30]

D'après les travaux de BLAISE [30] qui a étudié la mobilité des porteurs de charges dans les isolants « désordonnés », deux types de mécanismes de conduction, suivant le degré de désordre, peuvent être considérés. Le degré de désordre est exprimé par le rapport N_c/N où N_c est la densité des états localisés en bas de la bande de conduction et N est la densité atomique du matériau. Lorsque le degré de désordre est faible ($N_c/N \leq 10^{-3}$), la conduction sur les états étendus est prépondérante, et augmente d'autant plus que le désordre est faible. En revanche, dans le cas d'un matériau très désordonné ($N_c/N \geq 5 \cdot 10^{-2}$), la mobilité des charges est assurée par les sauts entre états localisés et augmente avec le degré de désordre. Pour des degrés de désordre intermédiaires ($N_c/N \leq N_c/N \leq 10^{-3}$), il y a compétition entre ces deux mécanismes, ce qui se traduit par une diminution de la mobilité effective des charges (Figure 3-10).

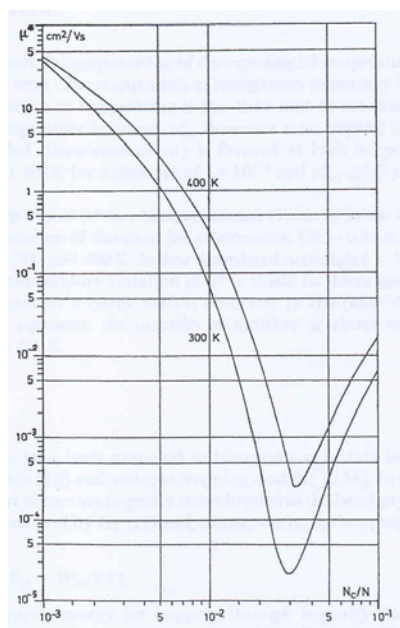


Figure 3-10 : variation de la mobilité effective des électrons en fonction du désordre et de la température [30]

Le degré de désordre dans un matériau peu désordonné tel qu'une alumine polycristalline sans phase secondaire est de l'ordre de 0,1 % alors qu'il peut atteindre 10 % pour des matériaux amorphes tels que des verres ou des polymères [30]. Les matériaux considérés ici sont composés très majoritairement d'une phase ordonnée (alumine) et au joints de grains d'une phase désordonnée (verre). Lorsque la température augmente, ces joints de grains peuvent donc constituer des chemins de diffusion pour les charges.

Le rôle de la phase vitreuse sur la conduction des charges semble beaucoup plus marqué pour les matériaux 4 et 29 que pour le matériau 17 qui se différencie par une capacité de piégeage qui reste relativement élevée à 40°C ($Q_p = 21$ pC). Cette particularité ne semble pas pouvoir être interprétée à la lumière des paramètres microstructuraux considérés dans ce travail. En effet, même si ce matériau est celui qui présente la quantité de verre la plus faible parmi les matériaux dits « vitreux », cette donnée ne semble pas suffisante pour pouvoir expliquer cette capacité à piéger les charges à 40°C, qui est même supérieure à celle du matériau 26 très cristallisé. Les paramètres microstructuraux que nous considérons ici sont des valeurs moyennes qui ne tiennent pas compte des hétérogénéités présentes dans le matériau. Ainsi, comme nous l'avons vu précédemment, la composition du verre varie d'une zone à l'autre dans le matériau. Ces variations entraînent des modifications de permittivité diélectrique et donc de profondeur de pièges.

III.2. Courbes de courant de masse : mécanismes de régulation des charges durant l'injection

Le courant de masse dont l'intensité I_M est mesurée durant l'injection est fonction de la variation de la charge implantée dans le matériau. L'analyse des courbes $I_M=f(t)$ permet donc

d'obtenir des informations sur la façon dont les matériaux réagissent face à une irradiation électronique. L'interprétation de ces courbes, à l'aide de la simulation présentée dans le chapitre 1, devrait ainsi nous permettre d'approfondir le rôle de la microstructure sur le comportement des charges injectées, en particulier lorsque la température augmente.

III.2.1. Allure générale des courbes de courant de masse

Comme cela a été dit précédemment (cf. §II.1.1), deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. L'ajout d'une cloche métallique permet de s'affranchir du courant dû aux électrons tertiaires. Dans ce cas, les électrons circulant à la surface sont aussi évacués via la cloche et ne participent pas au courant de masse. Ce dispositif correspond aux conditions considérées dans le cadre de la modélisation présentée dans le chapitre 1 qui ne prend pas en compte le courant tertiaire.

Un exemple de courbe de courant de masse obtenue grâce au dispositif modifié (avec une cloche métallique (Figure 3-2)) est présenté sur la Figure 3-11.

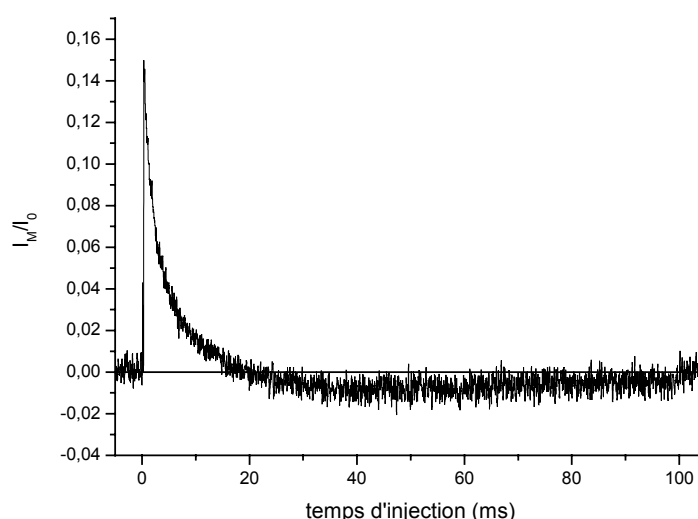


Figure 3-11 : exemple d'une courbe de courant de masse (matériau 26 – 60°C)

La forme générale des courbes de courant de masse mesurées est conforme à celle obtenue par simulation (Figure 3-12) : une décroissance importante du courant pouvant se produire jusqu'à une vingtaine de millisecondes puis une stabilisation de celui-ci à une valeur proche de 0. Le courant peut selon les cas, comme pour les courbes simulées, adopter une valeur légèrement négative avant de remonter vers 0.

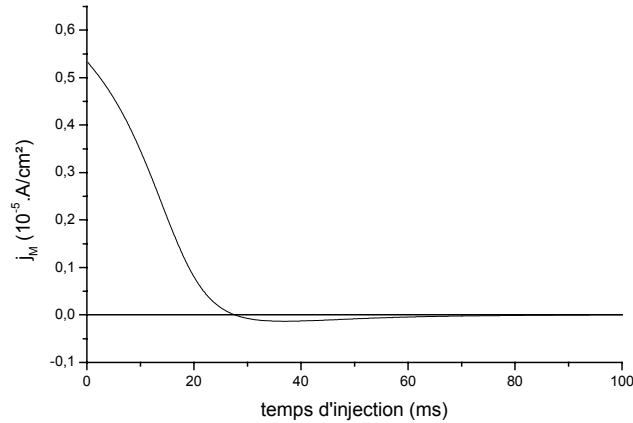


Figure 3-12 : simulation de l'évolution de la densité de courant de masse durant l'irradiation ($T = 300 \text{ K} - N_1 = H_1 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)

En début d'injection, le courant de masse est positif, ce qui signifie que la charge implantée est de plus en plus négative. Cette charge négative, est à l'origine de l'apparition d'un potentiel de surface négatif qui a pour effet de ralentir et de dévier le faisceau d'électrons. De ce fait, ces derniers pénètrent moins profondément dans le matériau et sont ré-émis plus facilement dans le vide. Le champ électrique interne, qui est positif entre la surface et une profondeur pouvant aller jusqu'à $2 \mu\text{m}$ favorise le retour des électrons vers la surface de l'échantillon. De plus en plus d'électrons étant évacués, la charge nette implantée croît de moins en moins rapidement. Ceci se traduit par la diminution du courant de masse. La valeur négative du courant de masse signifie que plus d'électrons sont évacués de l'échantillon qu'il n'en est introduits. Le courant de masse tend finalement vers une valeur asymptotique proche de 0. Le système a alors atteint un équilibre entre injection et évacuation hors du matériau des électrons.

III.2.2. Evolution des courbes de courant de masse en fonction de la température

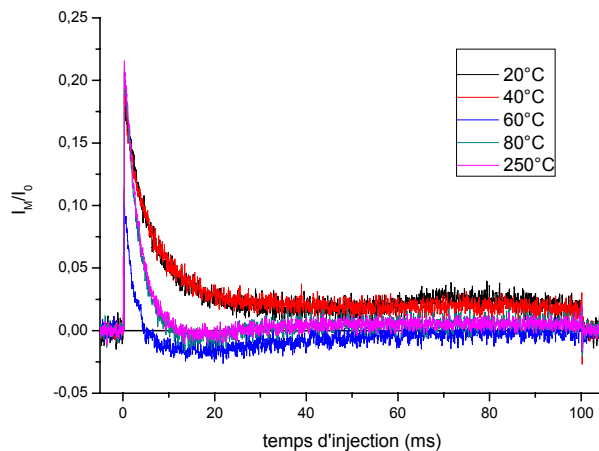


Figure 3-13 : évolution en fonction de la température des courant de masse I_M pour les matériaux 29 (dispositif avec cloche métallique)

L'évolution des courbes de courant de masse avec la température que l'on observe sur la Figure 3-13 est compatible avec celle observée sur les courbes simulées. Le courant de masse diminue lorsque la température augmente. Cette diminution du courant de masse traduit une évacuation des charges facilitée par la désactivation des pièges consécutive à l'augmentation de température. Le libre parcours moyen se trouve en effet augmenté du fait de la diminution de la probabilité de piégeage. Les électrons peuvent plus facilement regagner la surface sous l'effet du champ et ainsi être évacués du matériau par conduction par la surface. On remarque toutefois que les courbes de courant de masse remontent légèrement à partir de 80°C. Comme l'a mis en évidence la simulation présentée dans le chapitre 1, l'élévation de température conduit à deux effets antagonistes du point de vue de l'évacuation des charges par la surface de l'isolant. Ainsi, l'augmentation du libre parcours moyen des électrons induit une augmentation du courant de surface, mais la diminution en valeur absolue du potentiel de surface (du fait d'une quantité de charges piégées moins importante) permet aux électrons incidents de pénétrer plus profondément dans l'isolant. Les électrons générés ont de ce fait une plus grande distance à parcourir pour atteindre la surface et le rendement d'émission secondaire s'en trouve alors diminué. La compétition entre ces deux phénomènes peut se traduire dans le cas d'un matériau où la diffusion des charges est importante par une augmentation du courant de masse. Une partie des charges diffusent alors vers le cœur de l'échantillon et ne peuvent être évacuées au niveau de la surface.

La Figure 3-14 permet de comparer, pour chaque température testée, le comportement face à l'irradiation électronique des matériaux 26 et 29.

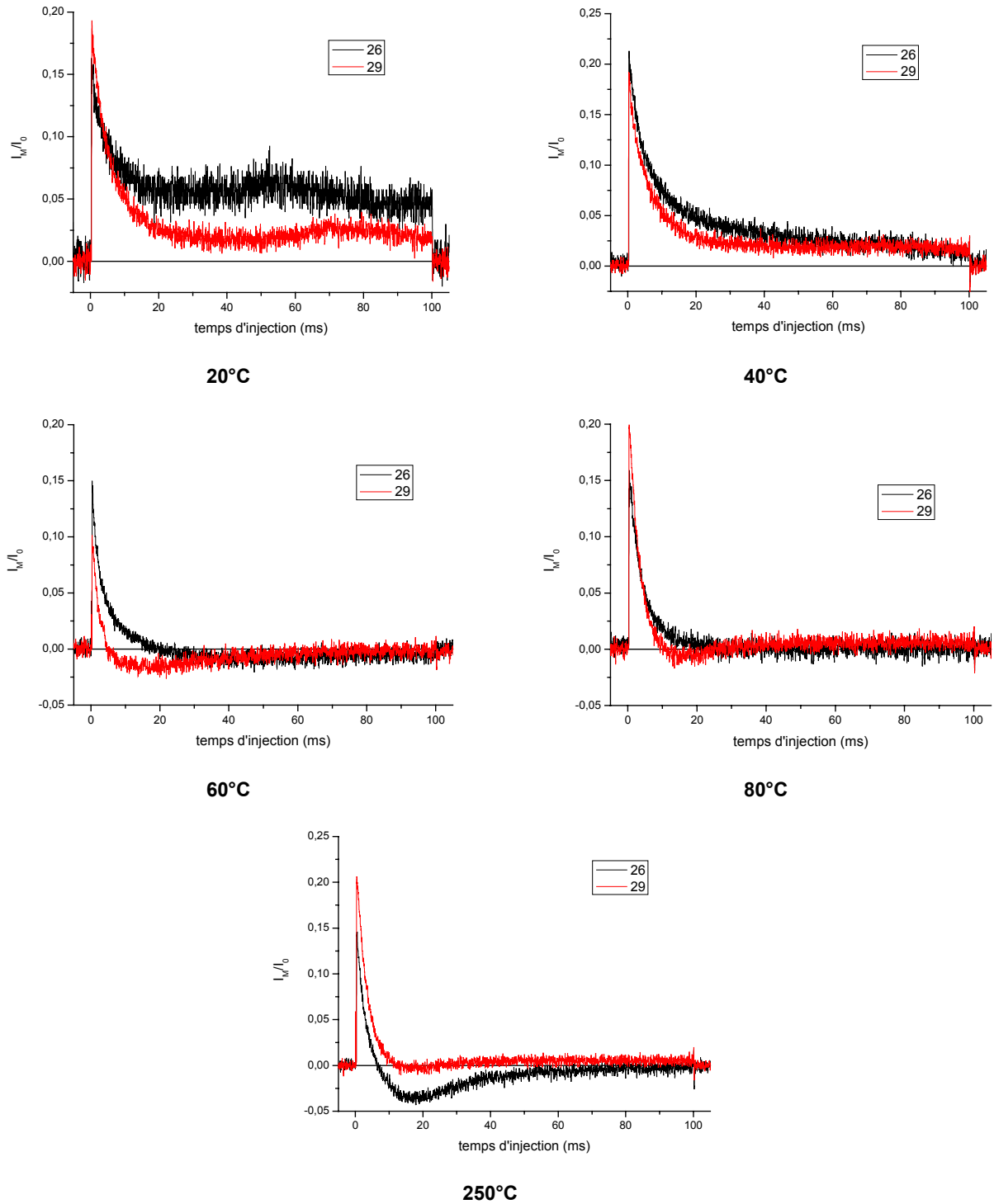


Figure 3-14 : comparaison à chaque température des courbes de courant de masse I_M pour les matériaux 26 et 29 (dispositif avec cloche métallique)

Comme nous l'avons vu précédemment (partie III.1), les deux matériaux se distinguent du point de vue de leur capacité à piéger les charges. Ainsi, à température ambiante, les deux matériaux présentent une quantité de charges stabilisées Q_P équivalente. Par contre, lorsque la température augmente le matériau 29 adopte un comportement de diffusion des charges à des températures moins élevées que le matériau 26. L'analyse de la Figure 3-14 confirme cette

différence de comportement lorsque la température s'élève. En effet, les courbes se rapportant au matériau 29 mettent en évidence une capacité à évacuer les charges plus importante que celles correspondant au matériau 26. Jusqu'à 80°C, les courbes correspondant au matériau 29 sont situées en dessous de celles du matériau 26. A 250°C, les courbes s'inversent du fait de l'augmentation du rayon de pénétration des électrons incidents consécutif à la diminution en valeur absolue du potentiel de surface. Ceci entraîne une diminution du nombre d'électrons évacués par diffusion jusqu'à la surface et donc une augmentation du courant de masse.

La présence d'anorthite au niveau des joints de grains du matériau 26 semble donc constituer des sites de piégeage plus profonds que les autres types d'interfaces, ce qui rend plus difficile la diffusion des charges, même quand la température augmente. En revanche, la présence d'une phase essentiellement vitreuse et l'absence d'anorthite, comme c'est le cas pour le matériau 29, permet le passage d'un comportement de piégeage des charges (la taille de grains faible conduit à une densité élevée de pièges de faible profondeur) à un comportement d'écoulement des charges à une température peu élevée.

Comme l'a montré la simulation du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique présentée dans le chapitre 1, l'essentiel des charges est situé entre la surface et 3 μm de profondeur. Les charges ne traversent donc pas l'échantillon. De plus, la présence d'un champ électrique positif entre la surface et 1,5 μm conduit les charges à diffuser préférentiellement vers la surface de l'isolant. On peut donc considérer que l'évacuation des charges se fait par la surface, soit par émission secondaire, soit par diffusion à la surface. Le dispositif expérimental modifié par l'ajout d'une cloche métallique ne permet pas d'observer les courants de surface. Afin d'observer la variation de ce courant de diffusion par la surface, nous avons donc utilisé le dispositif sans cloche métallique (Figure 3-1). L'évolution avec la température des courbes de courant de masse pour le matériau 29 est présentée sur la Figure 3-15.

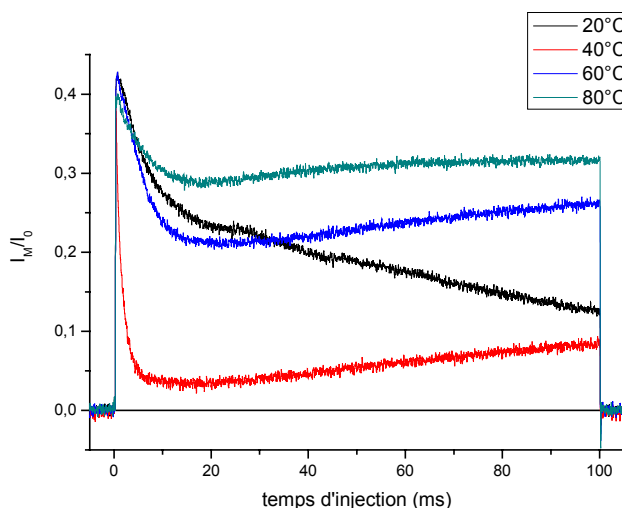


Figure 3-15 : évolution avec la température des courbes de courant de masse I_M pour le matériau 29 (dispositif sans cloche métallique)

Ces courbes de courant de masse sont « polluées » par la composante du courant due aux électrons tertiaires, ce qui se traduit par une intensité I_M plus importante. De plus, le coefficient d'influence K est supérieur dans le cas de ce dispositif à celui correspondant au montage modifié. Une analyse quantitative des courbes s'avère donc hasardeuse. L'évolution de leur allure avec la température permet cependant de mettre en évidence une transition entre un comportement de piégeage des charges (20°C) et un comportement de diffusion des charges (à partir de 40°C). La courbe tracée à 20°C présente une allure semblable à celle obtenue à partir du dispositif avec une cloche (Figure 3-14) à la même température. Dans ce cas, le matériau piège durablement les charges et la diminution du courant de masse est due à l'augmentation du rendement d'émission électronique causée par la valeur très négative du potentiel de surface. Dès 40°C, les courbes de courant de masse présentent une allure différente. Elles chutent tout d'abord à cause de la construction du potentiel négatif, puis la pente s'inverse et la valeur du courant de masse augmente de nouveau. Comme l'ont montré les mesures effectuées grâce au dispositif avec la cloche métallique (et confirmées par la simulation numérique), l'élévation de la température conduit à l'augmentation de l'évacuation des charges par le matériau. L'augmentation du courant de masse observé dans le cas du dispositif sans cloche métallique est due à l'établissement d'un courant de diffusion à la surface de l'isolant. La diffusion latérale des charges due aux répulsions électrostatiques entre elles [3], ainsi que le champ électrique positif dans cette zone du matériau, conduisent à un étalement des charges à la surface de l'isolant. Ainsi, plus la température est élevée, plus les charges sont mobiles du fait d'un piégeage de moins en moins actif et plus le courant de surface est élevé.

La Figure 3-16 permet de comparer pour quatre températures l'influence de la microstructure sur l'établissement de ce courant permanent.

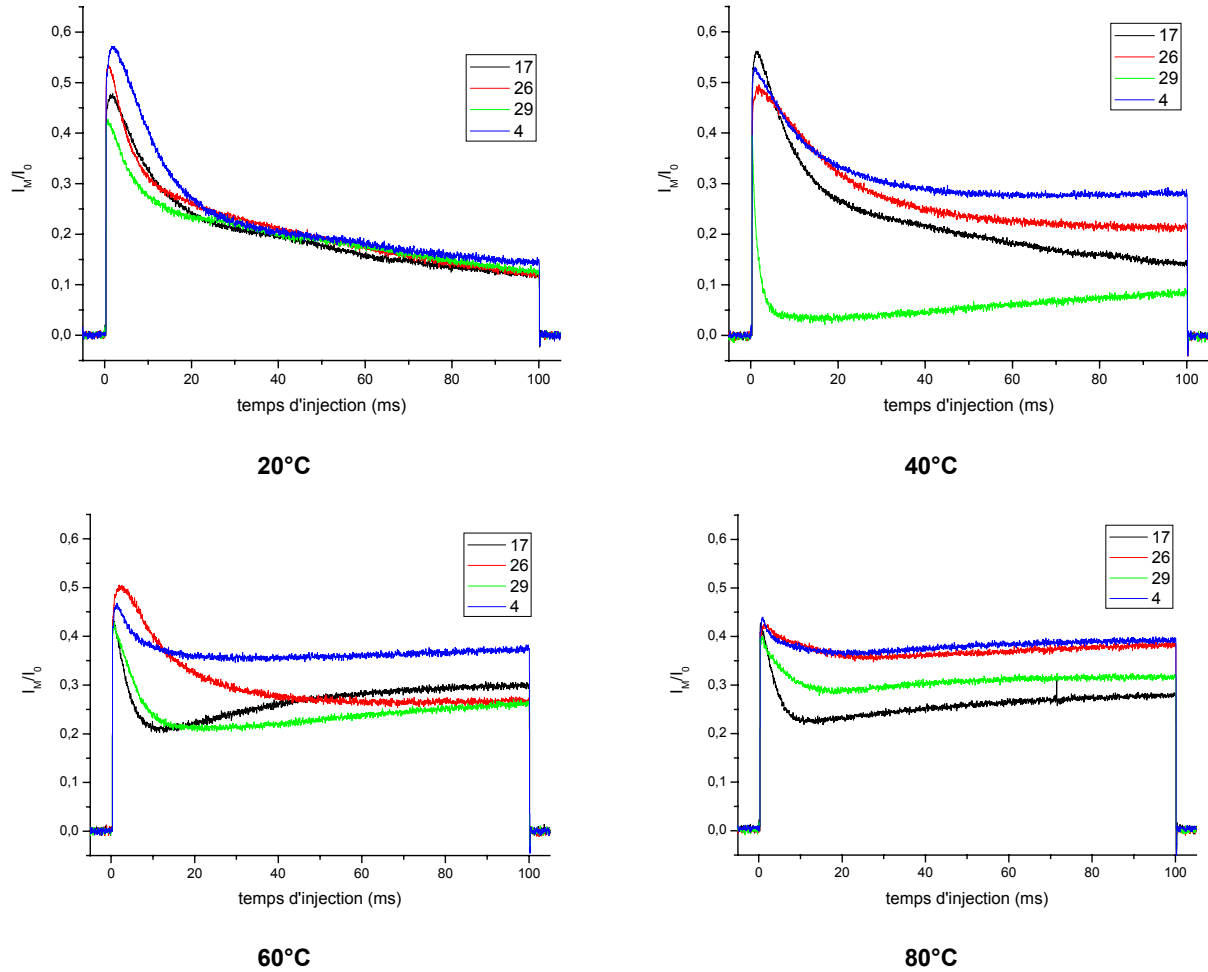


Figure 3-16 : comparaison à chaque température des courbes de courant de masse I_M réalisées grâce au dispositif sans cloche métallique

Les courbes réalisées à 20°C témoignent, pour l'ensemble des matériaux d'un comportement de piégeage des charges. Le courant décroît, en effet, durant toute la durée de l'injection. Dès 40°C, les matériaux se démarquent les uns par rapport aux autres. Ainsi, Les matériaux 17 et 26 continuent à présenter des courbes typiques d'un comportement de piégeage alors que les courbes correspondant aux matériaux 4 et 29 indiquent l'apparition d'un courant de surface (réaugmentation du courant de masse au cours de l'injection). A 60°C, Seule la courbe du matériau 26 décroît durant toute la durée de l'injection, celles correspondant aux trois autres matériaux indiquent un comportement d'écoulement des charges. A 80°C, les quatre courbes correspondent à un comportement de diffusion.

Ces observations sont compatibles avec les mesures de quantités de charges piégées par effet miroir (cf. partie III.1). La microstructure conditionne le comportement des matériaux du point de vue du transport et du piégeage des charges. Ainsi, le matériau qui adopte un comportement de diffusion des charges à la température la plus élevée est le 26. Ce matériau présente une phase intergranulaire très cristallisée qui favorise le piégeage des charges. En revanche, les matériaux 29 et 4 adoptent un comportement d'écoulement des charges dès 40°C. La

microstructure de ces matériaux est caractérisée par une phase intergranulaire très peu cristallisée qui favorise l'écoulement des charges même à des températures relativement faibles.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de BRAGA [31] qui a étudié les phénomènes de charge dans des matériaux isolants soumis à un faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV – 30 keV) à température ambiante. Il a ainsi montré que l'on pouvait classer les isolants selon deux catégories suivant leur capacité à relaxer les charges générées : les isolants « piègeurs » qui stabilisent les charges durablement et les isolants « conductifs » qui relaxent plus ou moins rapidement les charges selon leur densité et leur mobilité. Il a ainsi été mis en évidence, dans le cas des isolants « conductifs », l'existence d'un courant permanent qui permet de réguler la densité de charges dans le matériau.

Le présent travail a ainsi permis de mettre en évidence d'une part l'influence de la microstructure, à température ambiante, sur le caractère « piègeur » ou « conductif » (en reprenant les termes de BRAGA) d'un isolant, et d'autre part la transition entre ces deux caractères lorsque la température augmente avec l'établissement d'un courant permanent permettant d'évacuer les charges par la surface de l'isolant.

IV. RELATIONS ENTRE LE COMPORTEMENT DES MATERIAUX FACE A L'INJECTION DE CHARGES ET LA RESISTANCE AU CLAQUAGE DIELECTRIQUE

Le chapitre 2 a permis d'établir des corrélations entre la microstructure des matériaux et leur rigidité diélectrique à température ambiante mais également à plus haute température. Il a ainsi été mis en évidence le rôle bénéfique d'une densité d'interfaces élevée (par la diminution de la taille de grains, ou dans une moindre mesure par la cristallisation d'une partie de la phase intergranulaire) sur la résistance au claquage diélectrique à température ambiante. A plus haute température, la nature de la phase intergranulaire et notamment son état de cristallisation joue un rôle prépondérant. Ainsi, la présence d'une phase intergranulaire majoritairement vitreuse conduit à une bonne tenue au claquage diélectrique à haute température (250°C).

Le claquage diélectrique étant initié par la déstabilisation brutale des charges piégées dans le matériau, nous nous sommes intéressés au comportement d'une sélection de matériaux soumis à un bombardement électronique (cf. partie III). La capacité de ces matériaux à piéger les charges ou au contraire à les écouler en son sein en fonction de la microstructure et de la température a ainsi été évaluée.

Cette partie se propose d'établir des corrélations entre le comportement en piégeage des matériaux et leur rigidité diélectrique afin d'isoler, selon le domaine de température considéré, les comportements favorables à une bonne résistance au claquage diélectrique.

IV.1. A température ambiante

L'évolution de la rigidité diélectrique E_c à température ambiante en fonction de la quantité de charges stabilisée Q_p pour les quatre matériaux considérés dans ce chapitre est présentée sur la Figure 3-17.

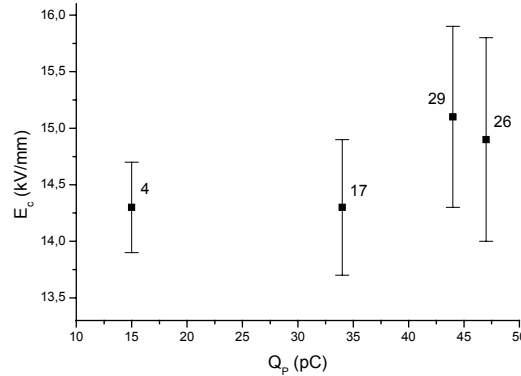


Figure 3-17 : évolution de la rigidité diélectrique E_c en fonction de la quantité de charges piégées stabilisées Q_p à température ambiante

La quantité de charges stabilisées Q_p permet de quantifier la capacité du matériau à stabiliser les charges en son sein. A température ambiante, l'ensemble des matériaux présente un comportement de stabilisation des charges. Une quantité importante de pièges sont suffisamment profonds pour permettre aux charges d'y rester stabilisées. Toutefois, cette quantité varie selon les matériaux. Ainsi ceux dont la microstructure favorise une densité d'interfaces élevée présentent une quantité de charges stabilisées Q_p plus élevée.

L'observation de la Figure 3-17, permet de constater que, parmi les quatre matériaux considérés, ce sont les matériaux dont la capacité à piéger durablement les charges est la plus élevée qui se révèlent les plus résistants au claquage diélectrique à température ambiante. Il semble donc que lorsque la température n'est pas suffisamment élevée pour activer le dépiégeage massif et permettre ainsi leur diffusion de piège en piège, une bonne résistance au claquage soit associée à une forte stabilisation des charges.

IV.2. Lorsque la température augmente

L'évolution conjointe de la rigidité diélectrique E_c et de la quantité de charges stabilisées Q_p en fonction de la température pour les matériaux 26 et 29 est présentée sur la Figure 3-18.

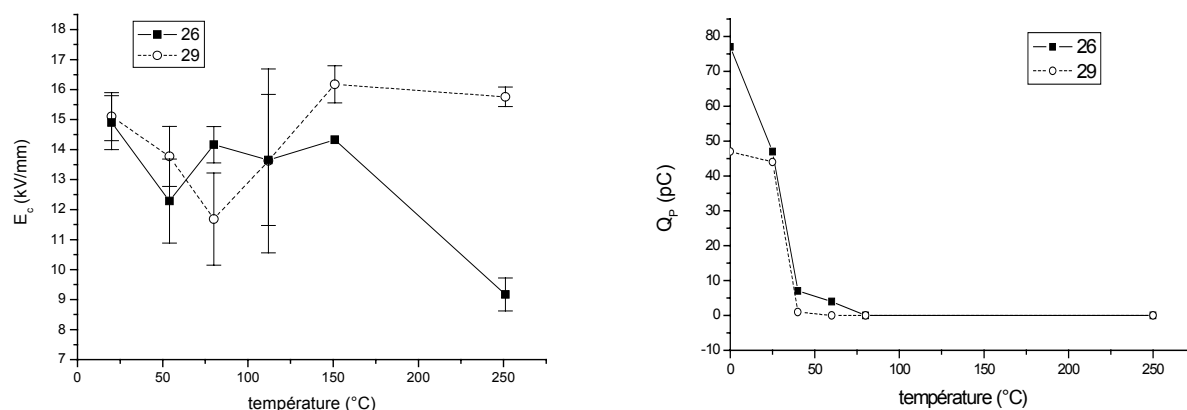


Figure 3-18 : évolution de la résistance au claquage diélectrique E_c et de la quantité de charges stabilisées Q_p en fonction de la température pour les matériaux 26 et 29

Si à température ambiante, les valeurs de rigidité diélectrique sont semblables pour les matériaux 26 et 29, il n'en est pas de même de l'évolution de cette dernière lorsque la température augmente. Ainsi on constate, pour les deux matériaux, une diminution de la tenue au claquage dès lors que la température s'accroît. Cependant, cette dernière est beaucoup plus marquée dans le cas du matériau 29 pour lequel un minimum est atteint à 75°C. Au-delà de cette température, la rigidité augmente et devient même très élevée (supérieure à celle mesurée à température ambiante) et se stabilise à une valeur proche de 16 kV/mm. Dans le cas du matériau 26, la rigidité diélectrique adopte une valeur relativement stable jusqu'à 150°C et supérieure à celle du matériau 29 jusqu'à 115°C. Au delà de 150°C, on constate une chute importante de la résistance au claquage jusqu'à une valeur très faible à 250°C (9 kV/mm).

L'augmentation de la température conduit, comme nous l'avons vu, à la désactivation des pièges. Le matériau passe d'un comportement de stabilisation des charges à un comportement d'écoulement de celles-ci. La température et l'ampleur de la transition entre ces deux comportements dépendent de la population de pièges (densité et profondeur) induite par la microstructure. Ainsi, le matériau 26 piège durablement plus de charges que le matériau 29, et ce jusqu'à 80°C. Au-delà, nous n'observons plus de miroir pour aucun des deux matériaux et les courbes de courant de masse témoignent dans les deux cas d'un comportement de diffusion des charges.

On constate, d'après la Figure 3-18, que tant que le matériau est capable de piéger durablement des charges, c'est celui qui en piège le plus qui présente la meilleure rigidité diélectrique. Ainsi le matériau 26, qui contrairement au matériau 29, continue à piéger durablement des charges jusqu'à 80°C conserve une rigidité diélectrique supérieure à ce dernier (sauf à 50°C). La chute observée lorsque la température augmente est associée à la diminution de la quantité de charges stabilisées. En revanche, lorsque la température est suffisamment élevée pour que la

quantité de charges stabilisées soit nulle pour les deux matériaux, c'est la capacité du matériau à diffuser les charges qui conduit à une augmentation de la rigidité diélectrique.

IV.3. Proposition de mécanismes de résistance au claquage diélectrique

Les valeurs de rigidité diélectrique présentées dans ce travail correspondent aux tensions maximales qu'un isolant placé entre deux électrodes peut supporter sans que le phénomène de claquage diélectrique ne survienne. Les conditions d'injection sont dans ce cas différentes de celles considérées dans ce travail pour la caractérisation des propriétés de transport et de piégeage des charges (faisceau électronique). BLAISE et LE GRESSUS [3] ont cependant établi que les mécanismes de formation et de déstabilisation de la charge d'espace pouvaient être traitées de manière analogue. Le mécanisme de claquage diélectrique proposé par ces auteurs est le suivant : la charge d'espace créée dans le matériau par les charges piégées est à l'origine de l'accumulation d'une quantité importante d'énergie du fait de la polarisation du réseau induite par les charges (l'énergie par polaron est estimée à 5χ (en eV), χ est la susceptibilité). Une perturbation quelconque capable de dépiéger une partie des charges va alors initier le claquage. En effet, le dépiégeage de ces charges va induire des variations de champ électrique dans le matériau qui vont finalement aboutir au dépiégeage par avalanche d'une grande quantité de charges. Les sites polarisés interagissant entre eux, la dépolarisation des sites concernés par le dépiégeage va induire des variations de polarisation de tout le système. L'énergie ainsi relaxée est alors suffisante pour conduire à la fusion et la sublimation du matériau dans la zone concernée.

Afin de retarder ce phénomène, deux mécanismes peuvent être envisagés :

- **l'augmentation de la valeur du champ critique de dépiégeage** qui amorce le claquage ;
- **la diminution de la densité de charges piégées** soit en limitant l'injection, soit en favorisant leur étalement dans le matériau.

A température ambiante, le piégeage des charges est prépondérant et la rigidité diélectrique est d'autant plus élevée que la quantité de charges piégées est importante. Dans ce cas, c'est l'augmentation de la valeur du champ critique de dépiégeage qui permet d'améliorer la résistance au claquage diélectrique du matériau. De plus, la quantité importante de charges piégées est à l'origine d'un potentiel de surface négatif qui constitue une barrière à l'injection de nouvelles charges. Ce type de comportement est obtenu pour des microstructures conduisant à une densité de pièges importante (taille de grains fine) et des profondeurs de piège relativement importantes (présence d'anorthite).

En revanche, lorsque la température augmente, les charges se dépiègent pour des valeurs de champ électrique de moins en moins élevées. L'augmentation de la rigidité diélectrique dépend

alors de la capacité du matériau à écouler les charges en son sein afin de limiter leur accumulation. Une phase intergranulaire riche en verre et contenant peu de phases cristallisées permet d'améliorer cette propriété.

Ces deux mécanismes sont antagonistes et dépendent fortement de la température. Il convient donc, dans le but d'optimiser la rigidité sur un large domaine de température de favoriser une microstructure permettant au matériau d'adopter le comportement adéquat à la température considérée. Ainsi, le matériau 29 dont la microstructure est caractérisée par une taille de grains faible qui permet, à température ambiante, de stabiliser une quantité importante de charges et une phase intergranulaire vitreuse favorisant la diffusion des charges à température élevée semble constituer un bon compromis.

V. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les relations existant entre des paramètres microstructuraux tels que la taille moyenne de grains et la nature de la phase intergranulaire et le comportement en termes de transport et de piégeage des charges des matériaux. Cette étude a été réalisée grâce aux méthodes *ICM* et *SEMME* qui permettent de caractériser expérimentalement le comportement d'un matériau soumis à une irradiation électronique.

L'exploitation, à la lumière de la simulation proposée dans le chapitre 1, des résultats obtenus a ainsi permis de mettre en évidence une transition en fonction de la température entre un comportement de stabilisation des charges et un comportement d'écoulement de celles-ci. Cette transition dépend de la microstructure des matériaux. Les résultats expérimentaux et de simulation sont en accord et montrent qu'à une température donnée, plus la densité de pièges et leur profondeur sont élevées, plus la capacité du matériau à stabiliser les charges en son sein est importante. Cette densité de charges stabilisées élevée conduit à l'apparition d'un potentiel de surface très négatif qui ralentit le faisceau incident et limite ainsi la profondeur d'injection des électrons incidents. Au contraire, une densité et/ou une profondeur des pièges plus faibles conduisent, du fait d'un piégeage moins important, à l'augmentation du libre parcours moyen des charges et permet ainsi au matériau de les évacuer au cours de l'injection. Le potentiel de surface est moins élevé dans ce cas et les électrons incidents peuvent pénétrer plus profondément dans le matériau. Ces deux effets conduisent à un étalement des charges dans le matériau. La densité de pièges dépend de la microstructure et en particulier de la densité d'interfaces présentes au niveau des joints de grains. Ainsi, plus la taille de grains est fine et plus la phase intergranulaire est cristallisée (en particulier du fait de la présence de cristaux d'anorthite), plus la densité de pièges est élevée. La profondeur des pièges dépend de la nature de la phase intergranulaire et en particulier de son état de cristallisation. Ainsi, les pièges relatifs à la présence d'anorthite sont plus profonds que ceux relatifs à une phase intergranulaire vitreuse.

La comparaison entre les valeurs de rigidité diélectrique et le comportement en terme de piégeage a permis de mettre en évidence deux mécanismes, dépendant de la température, permettant de retarder le claquage diélectrique. Ainsi, à température ambiante, l'énergie thermique n'est pas assez élevée pour permettre un dépiégeage suffisant et une bonne diffusion des charges. La bonne tenue au claquage diélectrique dépend alors de la capacité du matériau à stabiliser les charges afin d'augmenter la valeur du champ critique de dépiégeage conduisant au claquage et de limiter l'injection de nouvelles charges qui seraient susceptibles de participer à ce phénomène catastrophique. Les matériaux à grains fins (densité d'interfaces élevée) et contenant une phase intergranulaire en partie cristallisée (pièges plus profonds) permettent d'optimiser ce type de comportement. Plus la température est élevée, moins le champ électrique nécessaire au dépiégeage est important. Il est alors nécessaire, afin de retarder le claquage, de favoriser la diffusion des charges afin de maintenir la densité de charges piégées relativement faible. Ce type de comportement est rendu possible par la présence d'une quantité importante de verre au joints de grains et l'absence de phases cristallisées (anorthite) dans ces mêmes joints.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. BLAISE, C. LE GRESSUS, "Mise en évidence d'un claquage des isolants associé à la déstabilisation d'une charge d'espace localisée", *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t.314**, 1017-1024, 1992.
- [2] C. LE GRESSUS, M. GAUTIER, J. P. DURAUD, "Propriétés de surface et propriétés thermiques des céramiques. Fracture mécanique et claquage diélectrique", *Revue Scientifique et Technique de la défense – 2^{ème} trimestre*, 67-82, 1990.
- [3] G. BLAISE, C. LE GRESSUS, "Charging and flashover induced by surface polarization relaxation process", *J. Appl. Phys.*, **69** (9), 6334-6339, 1991.
- [4] G. DAMAMME, C. LE GRESSUS, A. S. DE REGGI, "Space charge characterization for the 21th century", *IEEE trans. Elect. Insu.*, **4** (5), 1997.
- [5] R. E. COLLINS, "Analysis of spatial distribution of charges and dipoles in electrets by a transient heating technique", *J. Appl. Phys.*, **47**, 4804-4808, 1976.
- [6] S. B. LANG, D. K. DAS GUPTA, "Anew technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets", *J. Appl. Phys.*, **59**, 2151-2160, 1986.
- [7] A. TOUREILLE, J. P. REBOUL, "The thermal step technique applied to the study of charge decay in polyethylene thermoelectrics", 6th International Symposium of Electrets, 23-27, 1988.
- [8] P. LAURENCEAU, G. DREYFUS, G. LEWINER, "A new principle for the determination of the potential distribution in dielectrics", *Phys. Rev. Letts.*, **38**, 46, 1977.
- [9] G. M. SESSLER, J. E. WEST, G. GERHARD, "High resolution laser pulse method for measuring charge distributions in dielectrics", *Phys. Rev. Letts.*, **48**, 563, 1982.
- [10] T. TAKADA, "Acoustic and optical methods for measuring electric charge distributions in dielectrics", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **6** (5), 519-547, 1999.
- [11] P. MOLINIE, "Charge injection in corona-charged polymeric films : potential decay and current measurements", *Journal of Electrostatics*, **45**, 265-273, 1999.
- [12] H. BACHETTA, et al., "A new device for contactless studies of dielectrics", *Review of Scientific instruments*, **70** (4), 2105-2112, 1999.
- [13] G. DAMAMME, "Characterization of charging and conduction properties of insulating materials using electron beam excitation", Proc. 4th Int. Conf. On Electric Charge in solid insulators (CSC'4), 23-30, 2001.
- [14] B. VALLAYER, G. BLAISE, D. TREHEUX, "Space charge measurement in a dielectric material after irradiation with a 30 kV electron beam application to single-crystal oxide trapping properties", *Review of Scientific Instruments*, **70**, 3102-3112, 1999.
- [15] H. J. WINTLE, "Analysis of the scanning electron microscope mirror method for studying space charge insulators", *J. Appl. Phys.*, **86**, 5961-5967, 1999.
- [16] O. JBARA, M. BELHAJ, ODOF, K. MSELLAK, E. I. RAU, M. V. ANDRIANOV, "Surface potential measurements of electron-irradiated insulators using backscattered and secondary

electron spectra from an electrostatic torroidal spectrometer adapted for scanning electron microscope applications”, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 1788-1795, 2001.

- [17] J. BIGARRE, C. ATTARD, P. HOURQUEBIE, J. MATALLANA, “SEM-mirror methods and application to insulator characterization”, *IEEE trans. Electr. Insu.*, **8**, 942-952, 2001.
- [18] M. BELHAJ, O. JBARA, M. N. FILIPPOV, E. I. RAU, M. V. ANDRIANOV, “Analysis of two methods of measurement of surface potential of insulators in SEM : electron spectroscopy and X-ray spectroscopy methods”, *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 58-65, 2001.
- [19] S. FAKHFAKH, O. JBARA, M. BELHAJ, Z. FAKHFAKH, A. KALLEL, E. I. RAU, “Dynamic investigation of electron trapping and charge decay in electron-irradiated Al₂O₃ in a scanning electron microscope : methodology and mechanisms”, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **197**, 114-127, 2002.
- [20] O. JBARA, S. FAKHFAKH, M. BELHAJ, J. CAZAUX, E. I. RAU, M. FILIPPOV, M. V. ANDRIANOV, “A new experimental approach for characterizing the internal trapped charge and electric field build up in ground-coated insulators during their e⁻ irradiation”, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **194**, 302-310, 2002.
- [21] R. PANTEL, F. D’AVITAYA, P. GED, D. BOIS, presented at SEM symposium, Chicago, 1982.
- [22] J. TANIGUSHI, I. MIYAMOTO, N. OHNO, S. HONDA, “Utilizing of hydrocarbon contamination for prevention of the surface charge-up at electron-beam assisted chemical etching of a diamond chip”, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **B 121**, 507-509, 1997.
- [23] L. REIMER, “Scanning Electron Microscopy”, *Optical Sciences*, **45**, S. Series, Ed. Berlin, 1985.
- [24] J. CAZAUX, K. H. KIM, O. JBARA, G. SALACE, “Charging effects of MgO under electron bombardment and nonohmic behavior of the induced specimen current”, *J. Appl. Phys.*, **70**, 960, 1991.
- [25] C. H. SEAGER, W. L. WARREN, D. R. TALLANT, “Electron-beam-induced charging of phosphors for low voltage display applications”, *J. Appl. Phys.*, **81**, 7994-8001, 1997.
- [26] J. CAZAUX, “Some considerations on the electric field induced in insulators by electron bombardment”, *J. Appl. Phys.*, **59**, 1418-1430, 1986.
- [27] J. BIGARRE, P. HOURQUEBIE, “Characterization of charge trapping in insulating films by a scanning electron microscope”, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7443-7447, 1999.
- [28] R. COELHO, B. ALADENIZE, B. GARROS, D. ACROUTE, P. MIREBEAU, “Toward a quantitative analysis of the mirror method for characterizing insulation”, *IEEE trans. Electr. Insu.*, **6**, 202-210, 1999.
- [29] C. ATTARD, G. DAMAMME, J.-P. GANACHAUD, R. RENOUD, E. VICARIO, “Monte Carlo simulation of the building up of a charge distribution in an insulating target and of its relaxation in an electrostatic mirror experiment”, presented at Electric Charge in Solid Insulators – CSC’3, Tours, 1998.

-
- [30] G. BLAISE, "Charge localization and transport in disordered dielectric materials", *Journal of Electrostatics*, **50**, 69-89, 2001.
 - [31] D. BRAGA, "Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV – 30 keV)", Thèse, Université Paris XI, Orsay, 2003.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif l'optimisation de la rigidité diélectrique de matériaux céramiques alumineux par la maîtrise de leur microstructure. Pour cela, l'influence des conditions d'élaboration sur la microstructure ainsi que les relations entre cette dernière et les propriétés de transport et de piégeage des charges et la rigidité diélectrique ont été étudiées.

Le claquage diélectrique résultant de la déstabilisation brutale de la charge d'espace, nous nous sommes intéressés aux propriétés de transport et de piégeage des charges dans un matériau isolant. Nous avons ainsi complété le modèle de suivi balistique des charges élaboré par FITTING et développé par MEYZA dans le cadre de son travail de thèse par la prise en compte des phénomènes de piégeage-dépiégeage sous l'effet combiné de la température et du champ électrique (effet Poole-Frenkel) ainsi que de la diffusion des charges sous l'effet du champ électrique. Ceci nous a ainsi permis de simuler le comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique en fonction de paramètres microstructuraux (en termes de densité et de profondeur de pièges) et de la température. Bien que non quantitative, du fait des hypothèses restrictives retenues (modèle unidirectionnel, population de pièges simplifiée...), cette simulation s'est révélée riche en informations sur le comportement des matériaux. Ainsi, ces résultats nous ont permis d'interpréter les courbes de courant de masse obtenues par la méthode *ICM*, et en particulier les variations observées avec la microstructure et la température. De plus, le rôle important de la microstructure et de la température sur les propriétés de transport et de piégeage des charges dans les isolants électriques a été confirmé. La mobilité des charges est ainsi favorisée par une faible densité de pièges. Une température élevée ainsi qu'une faible profondeur de piège conduit également à une augmentation de la mobilité des porteurs du fait de l'activation des phénomènes de dépiégeage. Cet accroissement de mobilité permet d'améliorer l'évacuation des charges par la surface du matériau (les électrons diffusant préférentiellement vers la surface du fait du signe positif du champ électrique) qui se traduit par une diminution du courant de masse (ou courant d'influence).

Les matériaux considérés dans ce travail sont des aluminés polycristallins frittés en phase liquide grâce à des ajouts minéraux libérant CaO, SiO₂ et MgO lorsque la température augmente. Ils sont donc constitués, une fois le traitement thermique appliqué, de grains d'alumine entourés d'une phase intergranulaire dont la composition et l'état de cristallisation sont variables. Ce type de microstructure est riche en interfaces. Or ces dernières sont connues pour constituer des sites privilégiés pour le piégeage des charges. La densité de ces interfaces, leur nature ainsi que la

présence de phase vitreuse va ainsi influencer directement sur la quantité et la profondeur des pièges. Le contrôle de la microstructure des matériaux revêt donc un intérêt particulier dans l'optique d'améliorer leurs performances mais également de prévenir d'éventuelles défaillances en cas de fluctuations toujours possibles dans un cycle de fabrication industriel. L'exploitation d'un plan d'expériences nous a ainsi permis d'étudier l'impact de la variation de quatre paramètres liés aux conditions d'élaboration (taux d'ajouts, granulométrie des poudres, et température et durée du palier de frittage) sur la résistance au claquage diélectrique des matériaux. Il a ainsi pu être mise en évidence une zone de hautes valeurs de rigidité diélectrique qui s'étend sur un large domaine de conditions d'élaboration. La rigidité diminue pour des conditions de fabrication conduisant à des problèmes de frittage : un manque de densification dans le cas d'une température et d'un temps de palier de frittage faibles ou au contraire un surfrittage qui s'accompagne d'un grossissement de grains et dans certains cas d'une dédensification lorsque la température et le temps de palier sont trop élevés.

La microstructure des matériaux, tant du point de vue de la cristallisation de la phase intergranulaire que du point de vue de leur état de densification, est liée aux différents paramètres d'élaboration. En effet, si la composition de la phase intergranulaire est fixée avant le frittage par la proportion entre les différents ajouts, elle évolue durant le cycle de température du fait de la dissolution d'alumine plus ou moins importante selon les conditions d'élaboration. Ainsi, plus le temps et la température de maintien seront élevés, plus la phase intergranulaire sera riche en alumine. De même, plus la poudre sera fine et pauvre en ajouts, plus la proportion d'alumine dissoute sera élevée. Cet enrichissement en alumine plus ou moins important de la phase intergranulaire a des répercussions sur la cristallisation des différentes phases (anorthite et spinelle) du fait du déplacement de la composition dans le diagramme de phases ternaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ainsi que sur les mécanismes de densification en modifiant l'équilibre liquide - solide.

L'analyse des relations entre la microstructure et la rigidité diélectrique à température ambiante a mis en évidence l'effet bénéfique d'une densité d'interfaces élevée. Ceci se traduit du point de vue de la microstructure par une taille de grains faible ou par la présence dans la phase intergranulaire de cristaux d'anorthite. L'utilisation d'une poudre fine (diamètre moyen inférieur à 2 μm) permet d'obtenir après frittage des grains fins si la température du palier n'est pas trop élevée. Cependant, cette dernière doit être suffisamment haute pour permettre une bonne densification et la formation d'une phase vitreuse. Une teneur élevée d'ajouts de frittage (~7 %) permet également d'obtenir des matériaux contenant une densité élevée d'interfaces. En effet, dans ce cas la phase intergranulaire est composée de verre et de cristaux d'anorthite, et ce même pour des températures de frittage élevées.

L'évolution avec la température de la résistance au claquage diélectrique a mis en évidence le rôle de la nature des interfaces. Le comportement des matériaux est ainsi différent selon l'état de cristallisation de leur phase intergranulaire. En effet, si l'on constate une diminution de la rigidité

diélectrique entre 25 et 80°C quelle que soit la composition de la phase secondaire, celle-ci est moins marquée dans le cas où des cristaux d'anorthite sont présents aux joints de grains. En revanche, au delà de cette température, une phase intergranulaire majoritairement vitreuse conduit à l'augmentation de la rigidité diélectrique alors que cette dernière chute lorsque des cristaux d'anorthite sont présents.

Afin d'interpréter ces corrélations entre la rigidité diélectrique et la microstructure en fonction de la température, nous avons entrepris la caractérisation expérimentale des propriétés de transport et de piégeage des charges. Nous avons, pour cela, utilisé les méthodes *ICM* et *SEMME* qui permettent de déterminer, en fonction de la température, le comportement d'un matériau soumis à une irradiation électronique. Les résultats obtenus, interprétés à la lumière de la simulation, ont permis de confirmer le rôle des interfaces sur le piégeage des charges. Plus la densité d'interfaces est élevée plus le matériau est capable, à température ambiante, de piéger les charges. Lorsque la température augmente, les charges sont de moins en moins stabilisées et diffusent d'autant plus facilement que les interfaces sont peu nombreuses et que les pièges associés sont peu profonds.

Au regard des corrélations ainsi établies, deux mécanismes, dépendant de la température, semblent conduire à une augmentation de la résistance au claquage diélectrique : à température ambiante, l'énergie thermique n'est pas assez élevée pour permettre un dépiégeage suffisant et une bonne diffusion des charges. La bonne tenue au claquage diélectrique dépend alors de la capacité du matériau à *stabiliser les charges* afin d'**augmenter la valeur du champ critique de dépiégeage** conduisant au claquage et de *limiter l'injection de nouvelles charges* qui seraient susceptibles de participer à ce phénomène catastrophique. Les matériaux à grains fins (densité d'interfaces élevée) et contenant une phase intergranulaire en partie cristallisée (pièges plus profonds) permettent d'optimiser ce type de comportement. Plus la température est élevée, moins le champ électrique nécessaire au dépiégeage est important. Il est alors nécessaire, afin de retarder le claquage, de favoriser la *diffusion des charges* afin de **maintenir la densité de charges piégées relativement faible**. Ce type de comportement est rendu possible par la présence d'une quantité importante de verre aux joints de grains et l'absence de phases cristallisées (anorthite) dans ces mêmes joints.

Ce travail, en précisant le rôle des interfaces sur les phénomènes de piégeage des charges ainsi qu'en améliorant la connaissance de la réactivité du système considéré, contribue donc à la constitution d'un outil utile à l'optimisation de la rigidité diélectrique de matériaux céramiques alumineux par le contrôle de leur microstructure.

Plusieurs perspectives à ce travail peuvent être envisagées :

La simulation numérique du comportement d'un isolant soumis à une irradiation électronique développée dans ce travail a permis d'obtenir des informations intéressantes sur le rôle des pièges et de la température et a également permis une meilleure compréhension des courbes de courant de masse. Cependant, afin de modéliser plus finement les matériaux étudiés, il serait intéressant de considérer des populations de pièges plus « réalistes », notamment en considérant des distributions continues de profondeurs de pièges (phase vitreuse) ainsi que des densités variables selon la profondeur considérée (pour tenir compte de la surface et de la configuration granulaire des matériaux). La prise en compte d'un réel mécanisme de dépiégeage type Poole-Frenkel permettrait également de se rapprocher encore davantage des résultats expérimentaux, notamment des variations observées avec la température.

Il serait également intéressant de compléter la caractérisation de la charge d'espace ici réalisée par les méthodes *ICM* et *SEMME* par des techniques permettant d'accéder à la distribution volumique des charges telles que celles basées sur la propagation d'une onde thermique ou acoustique.

Le rôle de la surface sur les phénomènes d'injection pourrait également être approfondi en utilisant d'autres modes d'injection (par électrodes, décharge couronne...) et en modifiant la surface des matériaux (traitements thermiques, dépôts...).

ANNEXE : DETERMINATION DES FRACTIONS MASSIQUES DES PHASES CRISTALLISEES PAR ANALYSE DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X

Ce document présente la méthode qui conduit à la détermination des fractions massiques de phases cristallisées mises en évidence sur un diffractogramme de rayons X, et au calcul d'un coefficient relatif à la quantité de verre réparti aux joints de grains.

La première partie est consacrée à des rappels théoriques qui conduisent à définir, pour une phase donnée, l'intensité théorique des pics d'indices (hkl). La seconde partie consiste en l'application de cette théorie au calcul de l'intensité des raies dans un montage en réflexion qui conduit au calcul des diffractogrammes théoriques. Le calcul de l'intensité diffractée de chaque phase d'un matériau constitué de n phases, est ensuite présenté dans la partie 3. La dernière partie est l'application de ces résultats au cadre de cette étude, elle conduit à l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et à la détermination de la composition de la phase secondaire (fractions massiques des phases cristallisées et coefficient relatif à la quantité de verre).

I. RAPPELS THEORIQUES

L'étude des diffractogrammes de rayons X est basée sur la théorie développée par Guinier en 1956 [1] qui permet d'explicitier l'intensité théorique d'un très petit volume de poudre d'une phase donnée :

$$I = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \cdot \frac{1}{16\pi \cdot r \sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \lambda^3 \cdot F_{hkl}^2 \cdot \frac{n}{V_C^2} \cdot D \cdot dV \quad \text{équation 1}$$

avec :

- I : l'intensité diffractée par unité de longueur d'une raie Debye-Sherrer enregistrée à une distance r de l'échantillon ;
- I_0 : l'intensité par unité de surface du faisceau incident ;
- $\frac{e^4}{m^2 c^4}$: un terme constant égal à $7.9 \cdot 10^{-26}$;
- θ : l'angle d'incidence du faisceau ;
- $\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$: le terme de polarisation ;

- $\frac{1}{16\pi \cdot r \sin^2 \theta \cos \theta}$: le facteur de Lorentz ;
- λ : la longueur d'onde du rayonnement ;
- F_{hkl} : le facteur de structure de la maille cristalline ;
- V_C : le volume de la maille cristalline ;
- n : la multiplicité des plans atomiques ;
- D : le facteur de température ;
- dV : l'élément de volume de la poudre ;

L'équation 1 est constitué de termes constants qu'il est possible de rassembler sous la constante K , l'intensité I s'écrit alors sous la forme :

$$I = K \cdot i_{hkl} \cdot dV \quad \text{équation 2}$$

avec la constante K :

$$K = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{16\pi \cdot r} \cdot \lambda^3 \quad \text{équation 3}$$

avec i_{hkl} un terme qui dépend de l'angle d'incidence θ , du facteur de température D , et des caractéristiques cristallographiques de la maille cristalline (facteur de structure F_{hkl} , volume de la maille V_C , multiplicité des plans atomiques n) :

$$i_{hkl} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot \frac{n}{V_C^2} \cdot D \quad \text{équation 4}$$

L'intensité théorique i_{hkl} peut être calculée à partir du moment où le facteur de structure F_{hkl} et la multiplicité des plans atomiques n de la maille cristalline sont connus.

II. APPLICATION AU CALCUL DE L'INTENSITE DES RAIES DANS UN MONTAGE EN REFLEXION

Considérons un échantillon monophasé, absorbant une partie des rayons X, d'épaisseur infinie (épaisseur plus grande d'un ordre de grandeur par rapport à la pénétration des rayons X) et de surfaces planes. La couche, d'épaisseur dx à la profondeur x , émet l'intensité suivante :

$$dI_{hkl} = K \cdot i_{hkl} \cdot S \frac{\exp\left(-\frac{2\mu\rho \cdot x}{\sin \theta}\right)}{\sin \theta} \cdot dx \quad \text{équation 5}$$

avec K , et i_{hkl} respectivement définis par les équation 3 et équation 4, et :

θ : l'angle d'incidence du faisceau ;

S : la section du faisceau incident ;

μ : le coefficient d'absorption de l'échantillon ;

ρ : la densité de l'échantillon ;

L'intensité totale du pic (hkl) est obtenue en intégrant l'équation 5 sur toute l'épaisseur de l'échantillon :

$$I_{hkl} = \int_{x=0}^{x=\infty} dI = K \cdot i_{hkl} \cdot \frac{S}{2\mu\rho} \quad \text{équation 6}$$

III. APPLICATION A UN MELANGE CONSTITUE DE n PHASES

Appliquée à un mélange constitué de n phases, l'intensité I_{hkl}^A des plans (hkl) de la phase A est :

$$I_{hkl}^A = \int_{x=0}^{x=\infty} dI_{hkl}^A = K \cdot i_{hkl}^A \cdot \frac{S}{2\mu\rho} \cdot V_A \quad \text{équation 7}$$

avec μ le coefficient d'absorption et ρ la densité du mélange, i_{hkl}^A et V_A sont respectivement l'intensité théorique (équation 6) et la fraction volumique de la phase A.

Les fractions volumiques doivent vérifier l'identité suivante :

$$1 = \sum_i V_i \quad \text{équation 8}$$

D'après les équations 4 à 9, la fraction volumique de la phase A est :

$$V_A \% = \frac{I_{hkl}^A}{i_{hkl}^A} \cdot \frac{100}{\sum_i \frac{I_i}{i_i}} \quad \text{équation 9}$$

IV. ANALYSE DES DIFFRACTOGRAMMES EXPERIMENTAUX

Les diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (source anticathode de Cobalt $\lambda K_{\alpha} = 1.778897 \text{ \AA}$) ont conduit à l'identification de trois phases cristallisées alumine α (Al_2O_3), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et spinelle (MgAl_2O_4). Le calcul est divisé en deux étapes. La première étape consiste en la détermination des fractions volumiques des phases cristallisées identifiées par les diffractogrammes expérimentaux. La seconde étape permet de déterminer le coefficient relatif à la quantité de verre, par comparaison des fractions massiques théorique des phases

cristallisées (issue de la composition en oxyde de la poudre initiale) et expérimentale (issues de l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X).

IV.1. Calcul des fractions volumiques des phases cristallisées

Le processus comprend :

- la détermination des diagrammes théoriques de chaque phase par le calcul de l'intensité théorique I_{hkl} (équation 4) pour une gamme d'angle d'incidence θ similaire à celle de notre étude. Ces intensités sont calculées par un logiciel de cristallographie CaRIne (©1989-1998 C. Boudias & D.Monceau) ;
- la mesure à partir des spectres expérimentaux, des intensités des pics les plus intenses de chaque phase (les intensités I_{hkl} correspondent à l'aire sous le pic (hkl) afin d'améliorer la précision du calcul) ;
- la détermination de la fraction volumique de chaque phase par application de l'équation 9 ;

Les valeurs numériques nécessaires à ces calculs sont issues des fiches JCPDS de l'anorthite (41-1486), de la spinelle (21-1152) et de l'alumine (46-1212). La Figure 1 et la Figure 2 présentent respectivement la superposition des diagrammes théoriques de l'anorthite, le spinelle et l'alumine et un exemple de diagramme expérimental obtenu pour le matériau 26.

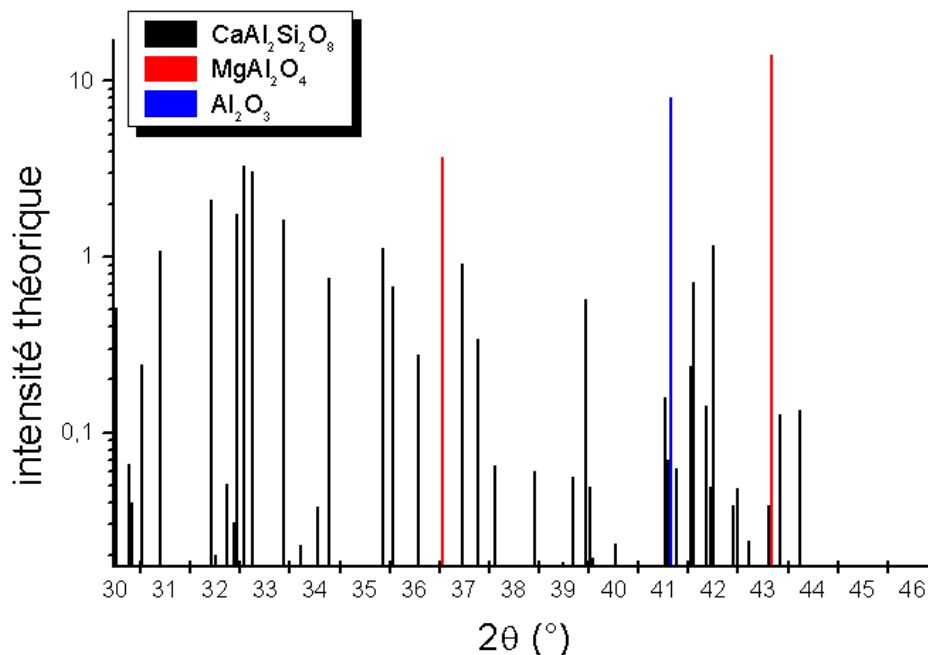


Figure 1 : superposition des diffractogrammes théoriques

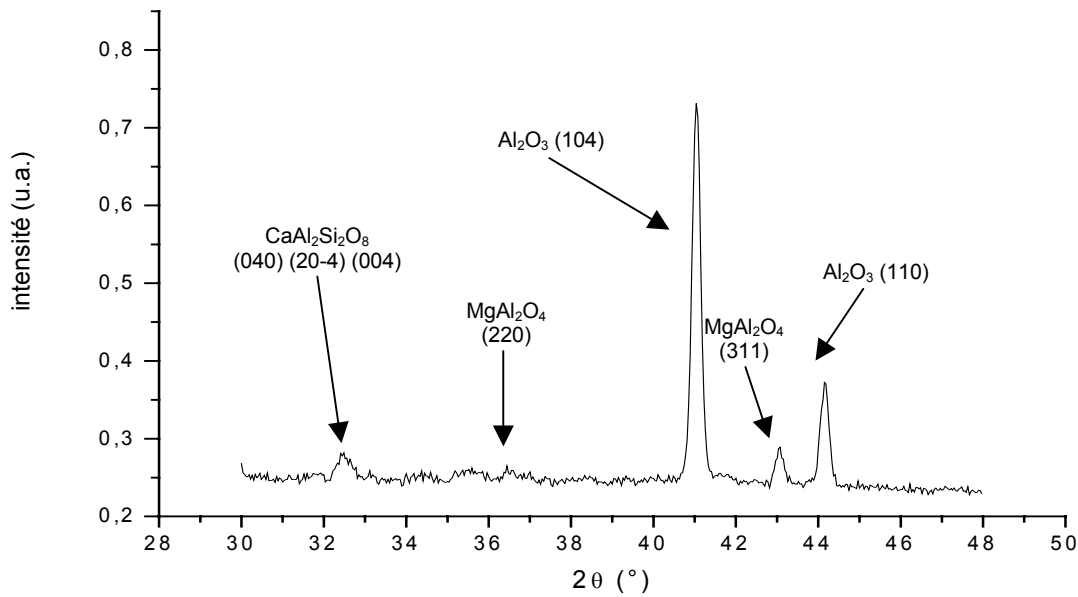


Figure 2 : exemple de diffractogramme expérimental (cas du matériau 26)

Les pics identifiés sont respectivement (040) ($20\bar{4}$) (004) de l'anorthite (pas de déconvolution des pics), (220) (311) du spinelle et (104) de l'alumine α . Les intensités théoriques sont précisées dans le Tableau 5. Les intensités expérimentales correspondent à l'aire de chaque pic des diagrammes expérimentaux. Comme les trois pics d'anorthite se chevauchent, une seule intensité est mesurée : l'intensité théorique utilisée pour le calcul correspond alors à la somme des intensités théoriques de ces pics. Enfin, le pic (220) du spinelle n'a pas été considéré.

	CaAl₂Si₂O₈			MgAl₂O₄	Al₂O₃
n° JCPDS	41-1486			21-1152	46-1212
(hkl)	(040)	($20\bar{4}$)	(004)	(311)	(104)
2θ°	32,44	32,57	32,74	43,18	41,56
intensité théorique i_{hkl}	1,74415	3,30499	3,0623	14,05686	8,04616

Tableau 5 : intensités théoriques des pics les plus intenses des phases anorthite, spinelle et alumine

Les fractions volumiques d'anorthite, de spinelle et d'alumine sont alors déterminées par application de l'équation 9 et transformées ensuite en fractions massiques.

IV.2. Détermination du coefficient relatif à la quantité de verre

Cette dernière partie est destinée au calcul du coefficient de verre, qui traduit la quantité de verre réparti au sein de la phase secondaire de chaque matériau. La première étape consiste à la détermination des fractions massiques théoriques maximales de chaque phase, en considérant la

composition en oxyde de la poudre initiale (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃). Les hypothèses considérées sont les suivantes :

- la phase vitreuse est inexistante ;
- les phases cristallisées sont uniquement l'anorthite CaAl₂Si₂O₈ et le spinelle MgAl₂O₄ stœchiométriques ;

La seconde étape correspond au calcul du coefficient relatif à la quantité de verre, par comparaison des fractions massiques théoriques et expérimentales.

Nous supposons dans ce calcul, que toute la silice conduit à la formation de l'anorthite, et que tout l'oxyde de magnésium à la spinelle. On détermine alors l'alumine restante dans le système (une part de l'alumine participe à la formation de l'anorthite et du spinelle) ainsi que le taux d'oxyde de calcium résiduel.

L'écart $\Delta\alpha$ des taux de cristallisation est déterminé par la relation :

$$\Delta\alpha = \left(\frac{M_A^{Th} + M_S^{Th}}{M_{Al_2O_4}^{Th}} - \frac{M_A^{Exp} + M_S^{Exp}}{M_{Al_2O_4}^{Exp}} \right) \quad \text{équation 10}$$

La valeur de $\Delta\alpha$ traduit la teneur en verre qui varie selon les matériaux. Le coefficient $\Delta\alpha$ que l'on appelle coefficient du verre, ne correspond pas à une quantité réelle du verre mais il permet de comparer pour chaque matériau, la quantité de verre réparti au sein de la phase intergranulaire. Il sera introduit dans l'étude des corrélations entre les paramètres microstructuraux et les rigidités diélectriques.

[1] A. GUINIER, *Théorie et technique de radiocristallographie*, Dunod ed, 1956.